



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dottorato di ricerca:

**Scienze Applicate per la Protezione
dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Dipartimento di Scienze della Terra

Coordinatore Adriana MARAS

Tutore Scientifico

Luigi CAMPANELLA

Costantino MEUCCI

Revisori

Maria Laura SANTARELLI

Giorgio TROJSI

Docenti Esaminatori

Aldo ALTAMORE

Antonella CASOLI

Armandodoriano BIANCO

Francesca MODUGNO

Studio archeometrico di ceramiche. Sequenze analitiche per una diagnostica mirata dei manufatti ceramici

Archaeometric study of ceramics.

**Analytical sequences to a targeted diagnostic of
ceramics**

Loredana CARRATONI

XXVII Ciclo

Abstract

Five guide lines were established to define the composition, the firing temperature, the provenance, and the nature of the finishing layers and of the organic residues of the ceramic artifacts, in order to obtain focused diagnostic processes. The research is designed to identify the most suitable analytical procedures to characterize the archeological ceramic materials, according to the peculiar typology and origin of the artifacts. An accurate research has been done to select samples with different diagnostic question, provenance, chronology and, when possible, different use as well. A total of 203 fragments of historical pottery have been collected and submitted to different analytical techniques in order to answer each specific peculiarity: chemical, mineralogical and petrographic composition, as well as the paste average color, the firing temperature and, in the case of majolica, the structure and composition of the finishing layers. Traditional and new tests have been applied in order to evaluate the quality of the experimental results. Grain size distribution was calculated by performing image analysis on thin sections, while porosity was investigated both by image analysis and mercury porosimetry in order to compare the experimental data and to define the significance of the image analysis to characterize the body structure. Studying the majolica painted samples allowed verifying the high efficacy of the combined not destructive analytical technologies XRF and IRFC reflectography, that furnished the best results to assess the composition of the finishing

layers, with peculiar regards to the pigments and the glaze covering. The obtained experimental results were also confirmed by SEM-EDS and micro-Raman analyses. The comparison of the data obtained with analytical methodologies based on different physical and chemical principles, makes it possible identify the most suitable analytical procedure to get a precise technological response in accordance with archaeological and historical information. All collected information have been used to define targeted guide lines. Within this approach the significant morphological and compositional results have been treated in statistical data management and it has been possible to realize for the first time an open and flexible database that may be interrogated according to different and specific questions.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	
Lo studio archeometrico delle ceramiche archeologiche: una visione d'insieme	5
1.1. Storia recente delle ricerche archeometriche sui materiali ceramici	6
1.2. Revisione bibliografica della letteratura scientifica	7
1.2. Normativa e manuali	13
Bibliografia	15
Capitolo 2	
La ceramica: note sul materiale	19
2.1. Le materie prime e l'impasto ceramico	19
2.2. Tecnologia ceramica	22
2.2.1. La lavorazione della materia prima	22
2.2.2. La foggatura	23
2.2.3. L'essiccamento	24
2.2.4. La cottura: trasformazioni e reazioni chimiche	26
2.3. I rivestimenti	29
2.3.1. I rivestimenti argillosi	30
2.3.2. I rivestimenti vetrosi	31
2.4. Le decorazioni	34
2.5. Classificazione dei prodotti ceramici	35
Bibliografia	38
Capitolo 3	
Materiali di riferimento	39
3.1. Inquadramento geografico e cronologico	40
3.2. Note sull'archeologia e le tipologie dei materiali	42
3.2.1. Ceramiche preistoriche e protostoriche	42
3.2.2. Ceramiche del periodo classico	46

3.2.3. Ceramiche del periodo di transizione (IV - VIII secolo)	51
3.2.4. Ceramiche medievali e rinascimentali	52
3.2.5. Ceramiche moderne	57
3.2.6. Ceramiche classiche dal Nepal	57
Bibliografia	59
Capitolo 4	
Metodologie analitiche	62
4.1. Osservazione macroscopica	63
4.2. Colorimetria	63
4.3. Allestimento di sezioni sottili e analisi petrografica	65
4.4. Analisi granulometrica e di porosità mediante analisi di immagine	66
4.5. Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS)	67
4.5.1. Analisi della composizione chimica media dell'impasto	67
4.5.2. Analisi su frammenti tal quali, sezioni lucide e sottili	68
4.5.3. Analisi della microstruttura	69
4.6. Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)	69
4.7. Analisi termogravimetrica (TG-DTG)	69
4.8. Analisi di spettroscopia FTIR-ATR	70
4.9. Analisi XRF portatile	70
4.10. Analisi di spettroscopia micro-Raman	70
4.11. Diagnostica fotografica in infrarosso e ultravioletto	71
4.12. Strutturazione del Database	72
4.13. Analisi multivariata dei dati	74
Bibliografia	75
Capitolo 5	
Risultati analitici	76
5.1. Metodologie tradizionali e innovative per la caratterizzazione di rivestimenti vetrosi dipinti: il caso delle maioliche dal borgo di Leprignano (odierna Capena)	76
5.2. Composizione e tecnologia degli impasti ceramici	104
5.2.1. Ceramiche dall'insediamento preistorico di Masseria Candelaro (FG)	104
5.2.2. Ceramiche dall'insediamento megalitico di Capo Ferrato (CA)	119
5.2.3. Ceramiche della cultura di Yortan (Turchia)	130
5.2.4. Ceramiche dall'insediamento nuragico di Su Nuraxi (Barumini – CA)	134
5.2.5. Ceramiche dall'insediamento protostorico di Longola di Poggiomarino (NA)	138
5.2.6. Ceramiche provenienti da Capo Boeo (Marsala)	145
5.2.7. Ceramiche dal relitto di Punta Romana	154
5.2.8. Ceramiche dal relitto delle Antefisse	159
5.2.9. Ceramica copta da Sohag (Egitto)	165
5.2.10. Ceramica Omayyade da Monte Nebo (Giordania)	180

5.2.11. Ceramiche dai relitti arabo-normanni di Lido Signorino (Marsala)	190
5.2.12. Ceramica marmorizzata dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA)	202
5.2.13. Frammenti di maiolica provenienti da Capena (RM)	205
5.3. Casi studio per la verifica dell'iter analitico e la soluzione di casi particolari	218
5.3.1. Ceramica dalla Villa delle Colonnacce di Castel di Guido (RM)	218
5.3.2. Ceramiche del VI-II secolo a.C. dagli scavi di Lumbini (Nepal)	221
Bibliografia	229
Capitolo 6	
Discussione dei risultati	235
6.1. Metodologie innovative per l'analisi dei rivestimenti policromi	235
6.1.1. Indagini di riflettografia infrarossa in falso colore	236
6.2. Determinazione delle caratteristiche composizionali e tecnologiche dell'impasto ceramico	244
6.3. Le alterazioni post-deposizionali e l'incidenza dell'ambiente di giacitura sulle composizioni chimiche e mineralogiche dei reperti ceramici	272
6.4. Determinazione della provenienza dei manufatti ceramici	278
6.5. Determinazione della temperatura di cottura	282
6.6. Analisi dei residui	285
6.7. Analisi dei rivestimenti e delle decorazioni	286
Bibliografia	290
Capitolo 7	
Proposte di linee guida	293
7.1. Linee guida per lo studio archeometrico di ceramiche	294
7.1.1. Analisi dei rivestimenti	295
7.1.2. Caratterizzazione dell'impasto ceramico e delle tecnologie di lavorazione	297
7.1.3. Determinazione della temperatura di cottura	301
7.1.4. Determinazione della provenienza	303
7.1.5. Analisi dei residui organici	306
Bibliografia	308
Capitolo 8	
Conclusioni	309
Bibliografia generale	312
Appendice 1 - Elenco dei campioni	326
Appendice 2 - Modelli delle schede componenti il database	339

Introduzione

Lo studio archeometrico dei materiali ceramici è entrato a far parte della ricerca scientifica da oltre un secolo. Questi materiali, infatti, costituiscono la maggioranza dei ritrovamenti in ambito archeologico, tanto da venire considerati dei veri e propri “fossili guida”, e al tempo stesso portano con sé innumerevoli informazioni: un semplice frammento, infatti, testimonia le scelte operative attuate dal ceramista nella sua produzione in funzione delle materie prime disponibili o del futuro uso del manufatto, ma anche il livello tecnologico raggiunto da una popolazione in un dato periodo storico; inoltre, può essere un indicatore indiretto delle rotte e degli scambi commerciali tra i popoli.

Il compito affidato all’archeometria è infatti quello di riportare alla luce queste informazioni attraverso un attento lavoro di integrazione dei dati archeologici con quelli analitici, ricavabili con l’impiego delle più moderne metodologie scientifiche. Tuttavia, essendo così vasto il campo di applicazione e tanto diversificate le tipologie dei materiali, spesso il ricercatore si trova a dovere affrontare delle scelte funzionali alla soluzione dei diversi quesiti che gli si pongono. Quale tecnica analitica deve essere usata? Quale è il migliore approccio da seguire per ottimizzare i risultati, stante la necessità di eseguire le analisi con la piccola quantità di campione disponibile? Quali risultati possono essere ottenuti

con una determinata tecnica? Come vanno interpretati i risultati alla luce delle modificazioni che può aver subito il reperto durante la sua giacitura?

Questi sono soltanto alcuni dei quesiti che emergono quando ci si interfaccia con l'analisi del materiale ceramico, a cui spesso vanno a sommarsi le limitazioni di carattere economico imposte dagli scarsi fondi a disposizione degli archeologi o dei musei per lo studio archeometrico dei reperti. Di conseguenza, la scelta delle migliori tecniche analitiche, mirate al raggiungimento di un determinato obiettivo, è fondamentale per ottimizzare, sia dal punto di vista economico che funzionale, lo studio scientifico di questi materiali. Tuttavia, in letteratura, pur proliferando gli studi scientifici, non sono presenti delle vere e proprie indicazioni operative di carattere generale, a parte manuali di indirizzo archeologico. D'altra parte, il lavoro iniziato dalle commissioni Normal, poi confluito nella normativa UNI, non fornisce informazioni sufficienti a chi per la prima volta approccia lo studio di una ceramica.

A questo proposito, lo scopo del lavoro di dottorato è stato proprio quello di definire delle linee guida per lo studio delle ceramiche archeologiche, che fossero basate anche sulle differenti problematiche che possono presentarsi durante lo studio di questi materiali.

In questa ottica, si è scelto quindi di privilegiare l'eterogeneità e la variabilità dei campioni analizzati, selezionando materiali databili dalla preistoria al rinascimento, provenienti da aree differenti e quindi rappresentativi di tipologie di impasti e tecnologie diverse, in maniera tale da verificare l'applicabilità delle tecniche analitiche tradizionali, evidenziare i possibili problemi analitici e, quindi, avere informazioni utili per orientarsi nella scelta delle tecniche di indagine e nell'interpretazione dei risultati.

Contemporaneamente, si è deciso di testare alcune metodiche innovative, come l'analisi di immagine e le metodologie di diagnostica fotografica preliminare, quali

la riflettografia ultravioletta e infrarossa in falso colore, per verificare la loro applicabilità allo studio dei materiali ceramici. In particolare, era sembrata molto promettente l'analisi dei rivestimenti dipinti delle maioliche facendo uso della tecnica di riflettografia infrarossa in falso colore abbinata all'analisi chimica mediante XRF e SEM-EDS, oltre all'analisi micro-Raman.

La scelta di utilizzare questa particolare tecnica, infatti, derivava dai positivi risultati di alcune prove preliminari condotte su alcuni frammenti di maiolica dipinta. La metodica si è rivelata tanto affidabile da costituire un valido ausilio non distruttivo per lo studio preliminare di manufatti dipinti; nel caso dei rivestimenti vetrosi stanniferi decorati, infatti, è stato possibile ottenere l'identificazione dei pigmenti presenti nelle decorazioni ed evidenziare le differenze di composizione tra le varie campiture.

Nella presente tesi, dopo un'analisi critica della bibliografia disponibile sugli argomenti di interesse (capitolo 1) e una breve parentesi circa le caratteristiche principali di un materiale ceramico (capitolo 2), verranno presentati i campioni in studio e il loro relativo inquadramento archeologico, al fine di tracciare un filo logico e cronologico tra di essi ed evidenziarne le differenze (capitolo 3).

Nel capitolo 4 saranno sinteticamente presentate le metodologie analitiche scelte, dando anche ampio spazio alla descrizione del database nel quale sono stati inseriti i dati al fine di costruire un'architettura che consentisse l'analisi statistica e l'implementazione successiva con, anche, una possibile correlazione con un sistema GIS.

Nel capitolo 5 saranno esposti i risultati ottenuti durante la ricerca. Il capitolo si articolerà in tre parti: la prima sviluppa il tema delle analisi dei rivestimenti vetrosi dipinti di maioliche rinascimentali; la seconda riguarda l'analisi del corpo ceramico eseguita mediante l'utilizzo delle metodiche più tradizionali, integrate con tecniche di più recente diffusione, come l'analisi di immagine per la

determinazione della porosità e della granulometria della frazione di smagranze; la terza, infine, prende in considerazione alcuni casi studio per la verifica dell'iter analitico e la soluzione di problematiche particolari.

In particolare, la prima parte si svilupperà mediante l'utilizzo prevalente di tecniche non distruttive, nell'ambito delle quali saranno privilegiate quelle innovative utili per l'identificazione dei pigmenti delle decorazioni.

Nel capitolo 6 i risultati presentati nel capitolo precedente per ogni caso di studio, saranno discussi secondo un'ottica più generale, evidenziando come ogni tecnica è in grado di rispondere ai quesiti principali dello studio archeometrico, anche in base alle differenze tecnologiche e composizionali dei materiali stessi.

Le considerazioni raggiunte dall'analisi critica dei risultati ottenuti potranno, quindi, rappresentare un punto di partenza per la definizione di proposte di linee guida (capitolo 7) aventi lo scopo di indirizzare la ricerca archeometrica verso le scelte analitiche più funzionali agli scopi prefissati.

Capitolo 1

Lo studio archeometrico delle ceramiche archeologiche: una visione d'insieme

La ceramica può essere considerata il materiale prodotto dall'uomo che ha avuto la più ampia diffusione e il più largo utilizzo sin dall'epoca preistorica. Essa, grazie anche alla facilità di reperimento delle materie prime, ha caratterizzato le produzioni di tutte le civiltà ed è stata impiegata per gli scopi più disparati, dalla più semplice ceramica da fuoco, utilizzata in cucina, fino agli oggetti di culto, le urne cinerarie e le decorazioni architettoniche.

Questa grande diffusione ben si riflette nel campo archeologico, dove i più abbondanti resti delle passate culture sono rappresentati proprio da questo materiale, indice significativo del loro sviluppo economico e commerciale, nonché prezioso indicatore cronologico.

In contrapposizione a questa grande abbondanza di ritrovamenti, tuttavia, non sempre è stata dedicata particolare attenzione allo studio scientifico e tecnologico di questi materiali. A parte casi sporadici¹, infatti, fino alla fine del 1800 i manufatti ceramici sono stati considerati soltanto in funzione del loro aspetto estetico, quindi

¹ A titolo di esempio, si possono citare le analisi pionieristiche eseguite da T. W. Richards sulla ceramica greca nel 1895 e quelle compiute da M. Buisson nel 1830 su ceramica campana, di cui parla A. Brongniart nel suo *Traité des arts céramiques* (1844).

per il loro valore storico artistico, mentre per quasi tutto il Novecento l'archeologia si è focalizzata principalmente sugli aspetti stilistici e tipologici, e solo a partire dalla metà del secolo scorso le indagini scientifiche sono state applicate diffusamente su questi materiali.

1.1. Storia recente delle ricerche archeometriche sui materiali ceramici

Per quanto riguarda le indagini archeometriche, il bisogno di una ricerca che portasse a una comprensione più completa di questi manufatti si manifesta pienamente soltanto nella seconda metà del XX secolo, con l'applicazione sempre più estesa delle tecniche analitiche della chimica, della fisica e, più tardi, della mineralogia. A tale proposito, infatti, M. Maggetti (1994) fa notare che l'applicazione delle analisi chimiche ai materiali ceramici precede di circa un secolo quella delle analisi petrografiche. Infatti, nonostante il microscopio polarizzatore e il suo utilizzo per l'analisi di sezioni sottili di rocce sia stato introdotto da H. C. Sorby nel 1849, i primi studi petrografici su ceramiche archeologiche vengono pubblicati soltanto negli anni '30 del XX secolo. Tuttavia, degna di menzione, è l'opera pionieristica di Anatole Bamps (1883) che per primo, nel 1883, sottolineò il valore delle indagini microscopiche sui materiali ceramici con un lavoro presentato al *Fifth International Congress of Americanists*.

Secondo Tite (2008) un primo punto di partenza per l'archeometria delle ceramiche può essere considerato la pubblicazione di *Ceramics for the Archaeologist* (1956), in cui A. Shepard illustra le principali caratteristiche dei materiali ceramici, le tecnologie di produzione e le tecniche di analisi applicabili al loro studio.

In Italia lo studio archeometrico delle ceramiche comincia a diffondersi a partire dal 1967 (Turbanti Memmi, 2004), quando viene fondata la Sezione di Mineralogia applicata all'Archeologia di Genova. Negli anni '80 N. Cuomo Di Caprio (1985) fornisce un contributo di notevole interesse attraverso il suo libro *La Ceramica in Archeologia*, caratterizzato da un approccio interdisciplinare grazie al quale

cominciano a essere presi in considerazione aspetti importanti quali le materie prime, le tecniche di lavorazione e il rapporto tra l'indagine archeologica e quella scientifica.

Quasi contemporaneamente, in ambito internazionale, nel 1987 P.M. Rice pubblica *Pottery Analysis*, un volume tutt'oggi considerato un riferimento dagli archeologi ceramologi, che spazia dalla descrizione delle materie prime, alle analisi stilistiche ed etnoarcheologiche, fino ad arrivare alle tecniche analitiche impiegate per lo studio dei reperti ceramici.

Infine, a partire dagli ultimi decenni del XX secolo, si assiste al proliferare delle applicazioni dei metodi scientifici per l'analisi dei reperti ceramici, con lo scopo di rispondere agli svariati interrogativi che lo studio di questo materiale implica, tra cui la determinazione della provenienza, della composizione e delle tecniche di produzione.

1.2. Revisione bibliografica della letteratura scientifica

Per avere un'idea del moltiplicarsi dei lavori scientifici sui materiali ceramici si può osservare in figura 1 la crescita esponenziale del numero di pubblicazioni su questi argomenti a partire dal 1970 fino al 2014.² Si sottolinea comunque che, avendo ad esempio considerato soltanto le pubblicazioni in lingua inglese e parole chiave generiche, i dati riportati in grafico sono sicuramente sottostimati; tuttavia, essi possono essere considerati ugualmente rappresentativi del trend di crescita del numero di pubblicazioni, mostrato dalla linea rossa, rilevabile negli ultimi 40 anni. Come osservabile dal grafico in figura 1.1, inoltre, si osserva una netta impennata del numero di pubblicazioni a partire dal 2000.

² I dati sono stati ottenuti mediante ricerca avanzata di Google Scholar utilizzando le parole chiave "*Pottery+analysis*".

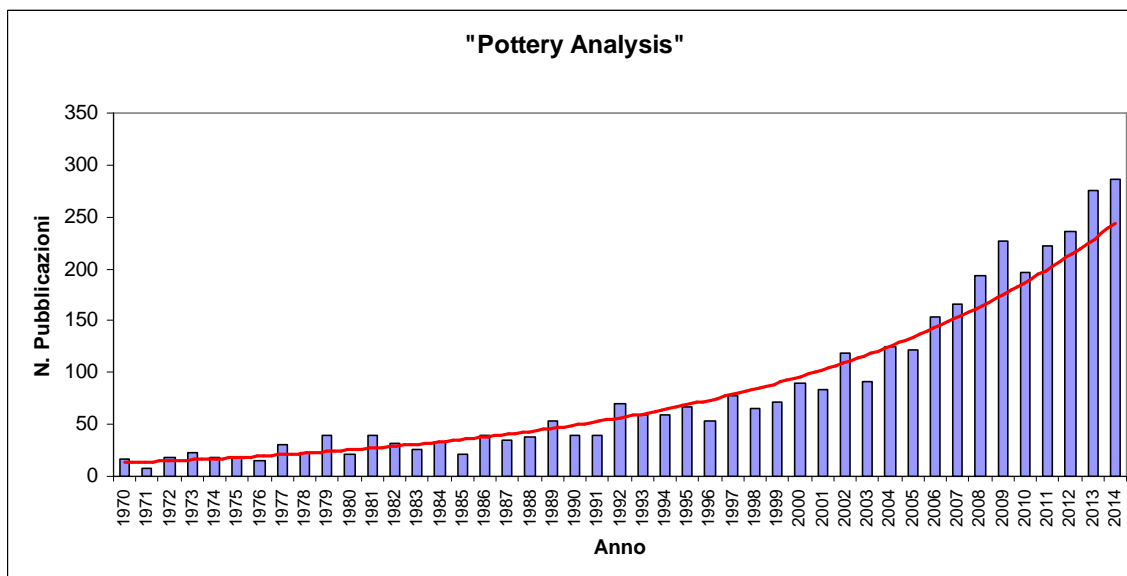


Figura 1.1. Numero di pubblicazioni annue riguardanti gli studi archeometrici della ceramica tra il 1970 e il 2014. Dati ottenuti tramite il motore di ricerca Google Scholar utilizzando le parole chiave "Pottery+Analysis".

In effetti, la bibliografia reperibile su questi argomenti è vastissima e numerose sono le tecniche analitiche impiegate proprio a questi scopi. Per quanto riguarda i metodi chimici, infatti, sostiene Peacock (1970): *"In theory at least, any analytical technique can be used"*.

Seppure non sia fattibile in questo contesto descrivere in maniera esaustiva ogni approccio scientifico riscontrato in letteratura, è stato tuttavia possibile individuare delle tendenze riguardanti l'applicazione di determinate tecniche analitiche per affrontare specifiche problematiche e se ne dà di seguito una breve panoramica.

In particolare, ad esempio, negli studi di provenienza dei manufatti ceramici, l'analisi chimica elementare, generalmente affiancata da metodi statistici, trova da sempre una vastissima applicazione. Ciò si fonda sull'assunto che la composizione chimica delle ceramiche in termini di elementi maggiori, minori e soprattutto presenti in tracce (Mommensen, 2001), può essere utile a definire dei gruppi di appartenenza, e che il confronto di queste composizioni con quelle di gruppi di riferimento oppure di materiali grezzi, provenienti da fonti di

approvvigionamento note, può permettere di ipotizzarne la provenienza³. La misurazione del maggior numero di elementi possibile è quindi un requisito importante per determinare il *fingerprint* di una ceramica o di una argilla. Al fine di ottenere questo risultato sono state impiegate svariate tecniche di analisi, tra cui inizialmente la spettroscopia di emissione ottica (OES), presto soppiantata dalla spettroscopia di assorbimento atomico (AAS), e la fluorescenza raggi X (XRF). Nonostante i costi elevati e la difficoltà non trascurabile di avere a disposizione un reattore nucleare, tuttavia, la tecnica che risulta maggiormente impiegata a questi scopi già dal 1954 (Glascock, 2000) è l'analisi per attivazione neutronica (NAA - Glascock & Neff, 2003), che offre peraltro numerosi vantaggi, tra cui l'altissima sensibilità, precisione e accuratezza, la facile preparazione del campione e la possibilità di misurare molti elementi contemporaneamente (Glascock *et al.*, 2004). Inoltre, negli ultimi anni, interessanti sviluppi di questa metodologia riguardano la possibilità di sottoporre ad analisi interi oggetti, senza alcun prelievo di campione, mediante l'applicazione della tecnica detta *Large Sample Neutron Activation Analysis* (LSNAA), che sembra essere molto promettente nell'analisi di reperti ceramici. Questa tecnica, seppure abbia bisogno di numerosi fattori di correzione, a differenza dell'XRF portatile o della PIXE, che indagano soltanto i livelli più superficiali, permette di effettuare delle analisi non distruttive di *bulk* e si rivela di estrema utilità nel caso di oggetti che non possono essere sottoposti ad alcun tipo di campionamento (Stamatelatos e Tzika, 2007; Vasilopoulou *et al.*, 2014).

Come evidenziato tra l'altro da A. Tsolakidou e V. Kilikoglou (2002), nonché da Tite (2008), negli ultimi anni il metodo dell'attivazione neutronica è affiancato da quello della spettroscopia al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES e ICP-MS) e da quello ben consolidato della fluorescenza a raggi X (XRF). Quest'ultima

³ A questo proposito si veda anche il "Postulato di Provenienza" proposto da P. Weigand *et alii* nel 1977.

tecnica, che è tra le più diffuse perché facilmente disponibile e di costo relativamente basso, necessita di un trattamento preliminare che consiste nella fusione di una perla ottenuta mescolando il campione con metaborato di litio o tetraborato di litio. La spettroscopia al plasma presenta invece il problema dell'introduzione del campione allo stato liquido e quindi della sua dissoluzione, che avviene generalmente tramite un attacco acido. Ad ogni modo, tale scoglio può dirsi superato con l'introduzione del campione attraverso l'ablazione laser (LA-ICP-MS), metodo sempre più utilizzato nello studio dei materiali archeologici (Gratuze *et al.*, 2001) e anche nel campo della ceramica (Stoner & Glascock, 2012).

E' stata riscontrata quindi un'ampia gamma di analisi applicabili per la determinazione della provenienza dei manufatti, ma è importante sottolineare che esse sono quasi sempre seguite da un'elaborazione dei dati ottenuti attraverso tecniche di analisi multivariata quali analisi delle componenti principali (PCA) o *cluster analysis*: tali metodologie infatti permettono di indagare a fondo la variabilità presente nei campioni in studio e di metterne in evidenza eventuali affinità o differenze.

Tuttavia, nonostante le analisi chimiche siano senz'altro le più utilizzate per effettuare studi di provenienza, lo stesso Tite (2008) sottolinea l'importanza delle indagini petrografiche, soprattutto nel caso in cui siano presenti all'interno della ceramica degli inclusi litici, che con le loro caratteristiche possano fornire indizi circa la provenienza dello smagante. L'analisi petrografica in sezione sottile d'altra parte, sebbene spesso trascurata, è una tecnica molto efficiente che permette di ricavare innumerevoli informazioni sulla tecnologia di produzione e di lavorazione dei manufatti⁴. A questo proposito, Quinn (2013) fornisce interessanti informazioni nel suo volume interamente dedicato alla petrografia dei materiali ceramici, probabilmente il più completo attualmente disponibile, ed

⁴ Si veda J. Riederer, *Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics*, in *Hyperfine Interactions*, 154, 2004, pp. 143–158.

espone un metodo descrittivo che si rifà, integrandolo, a quello proposto da Whitbread nel 1989.

Un'altra tecnica di microscopia che trova un enorme riscontro nella letteratura sulle analisi dei manufatti ceramici è la microscopia elettronica a scansione accoppiata con la microanalisi (SEM-EDS), utilizzata per affrontare numerose problematiche (Freestone & Middleton, 1987; Froh, 2004). L'accoppiamento con la microanalisi EDS, in particolare, è stato sfruttato per avere analisi puntuali della composizione sia del corpo ceramico, sia di eventuali rivestimenti superficiali, su frammenti tal quali e in sezione (Mirti, 2000; Cicuttini *et al.*, 2011).

Inoltre, la possibilità di raggiungere ingrandimenti molto elevati è stata sfruttata per studiare la microstruttura dell'impasto ceramico, con particolare interesse per il suo grado di vetrificazione, sia in frattura fresca che in sezione, al fine di avere indicazioni circa le possibili temperature di cottura, anche attraverso il confronto con provini cotti a temperatura nota (Tite *et al.*, 1990; Palanivel & Meyvel, 2010).

In riferimento agli studi tecnologici sui materiali ceramici, infatti, uno degli aspetti sicuramente più interessanti riguarda la determinazione delle temperature di cottura. Risalendo a questo dato, infatti, è possibile effettuare numerose considerazioni circa la tecnologia disponibile all'epoca della produzione del pezzo, nonché sui processi di produzione utilizzati per ogni particolare tipo di manufatto. Dal punto di vista archeometallurgico, inoltre, la determinazione della massima temperatura raggiunta da un forno riveste una particolare importanza.

Una delle prime tecniche utilizzate per stimare tale parametro è la misura dell'espansione termica, di cui Tite (1969) fornisce una descrizione dettagliata del metodo.

Attualmente, tra le tecniche più utilizzate, oltre all'indagine della microstruttura osservata al microscopio elettronico a scansione, in letteratura si riscontrano la diffrazione a raggi X (XRD) e le analisi termiche (Tomassetti *et al.*, 1997;

Drebushchak *et al.*, 2005; İssi *et al.*, 2011), che forniscono indicazioni sulle modificazioni della composizione mineralogica subite dall'impasto durante la cottura. Attraverso il comportamento a determinate temperature, oppure il riconoscimento di fasi cristalline particolari, considerate veri e propri "termometri mineralogici", quali ad esempio calcite o composti di neoformazione come la gehlenite, queste tecniche rendono possibile una stima delle temperature alla quale il manufatto è stato originariamente sottoposto (Moropoulou *et al.*, 1995; Campanella *et al.*, 2003; Palanivel & Rajesh Kumar, 2011).

Tuttavia, Drebushchak *et alii* (2005) hanno evidenziato alcuni problemi legati agli approcci tradizionali, che prevedono l'irreversibilità delle reazioni di decomposizione avvenute durante la cottura, mettendo in luce la possibilità che avvengano reazioni di reidrossilazione delle argille o di deposizione di carbonato di calcio durante il seppellimento dei manufatti, comportando problemi nell'interpretazione dei risultati analitici.

Anche i metodi spettroscopici sono utilizzati per la determinazione della composizione mineralogica degli impasti: uno di essi è la spettroscopia IR in Trasformata di Fourier (FTIR), che permette tra l'altro di identificare abbastanza agevolmente l'eventuale presenza di minerali argillosi (De Benedetto *et al.*, 2002; Shoal & Beck, 2005). Agli stessi scopi, ma con un impiego sempre maggiore, è stato inoltre riscontrato l'utilizzo della spettroscopia Raman (Colomban, 2004; Lofrumento *et al.*, 2004; Ricciardi, 2008), e in particolare micro-Raman (Medeghini *et al.*, 2013). Tale tecnica, essendo non invasiva, ben si presta anche alla caratterizzazione dei rivestimenti superficiali (Clark *et al.*, 1997). In particolare, numerosi autori negli ultimi anni hanno applicato questa tecnica analitica per lo studio dei rivestimenti di maioliche e porcellane, focalizzando l'attenzione sia sui pigmenti impiegati, che sulle fasi vetrose (Colomban *et al.*, 2001; Ricci *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2009; Rosi *et al.*, 2011).

In ultimo, ma non meno importante, è l'aspetto connesso al problema della datazione dei manufatti. Sin dagli anni '70 la tecnica più consolidata è certamente quella della Termoluminescenza (Ralph & Han, 1966; Aitken, 1970 , Khasswneh *et al.*, 2011), che negli anni è stata sempre più affinata. Studi più recenti hanno inoltre testato a questo scopo l'applicabilità del metodo del radiocarbonio (^{14}C) su composti lipidici isolati da ceramiche da cucina (Stott *et al.*, 2001).

D'altra parte, lo studio dei residui, di origine organica e non, presenti sui reperti ceramici riveste una speciale importanza nell'ambito della definizione delle funzioni d'uso di questi oggetti. Lo studio dei residui organici in archeologia, e in particolare di quelli presenti all'interno dei manufatti ceramici, può essere considerato un campo di applicazione abbastanza recente (Evershed, 2008). Nello specifico, i campioni maggiormente sottoposti a indagine sono i reperti anforici, essendo le anfore il recipiente più utilizzato in ogni epoca per i trasporti, e atto a contenere vino, olio e derrate alimentari. Di solito le procedure di analisi abbinano tecniche di separazione a tecniche di identificazione e la metodologia di indagine riscontrata con maggiore frequenza in letteratura è la gas-cromatografia accoppiata con la spettrometria di massa (GC-MS). Questa tecnica consente di identificare anche composti, precedentemente estratti dal campione per mezzo di solventi, presenti in quantità modeste (Evershed *et al.*, 1997; Spangenberg, 2006; Mitkidou *et al.*, 2008; Quercia, 2008; Izzo *et al.*, 2013) ed è stata in molti casi affiancata dall'uso della spettroscopia FT-IR (Colombini *et al.*, 2005; Ribechini *et al.*, 2009).

1.2. Normativa e manuali

In definitiva, come dimostra il vastissimo numero di articoli scientifici a riguardo, moltissime tecniche analitiche sono state applicate finora per far fronte alle varie problematiche connesse con lo studio della ceramica antica, ma tuttora è difficile trovare delle linee guida ben precise. In Italia, alcuni tentativi sono stati compiuti

con la pubblicazione prima del documento Normal 15/84 (1984), e in seguito delle Norme UNI 10739 (1998) e UNI 11084 (2003), la prima riguardante termini e definizioni della tecnologia ceramica, la seconda la caratterizzazione dei materiali; tuttavia, le indicazioni fornite in tali documenti rimangono molto generiche. In particolare, la UNI 11084 si limita a elencare le informazioni richieste nella descrizione macroscopica e le tecniche analitiche applicabili, facendo riferimento a specifici documenti NORMAL, ma non propone alcun tipo di linea guida più dettagliata.

Per quanto riguarda i manuali, probabilmente quelli più noti e utilizzati sono il volume della Cuomo Di Caprio (1985, 2007) dal titolo *La ceramica in archeologia*, e quello della Rice (1987), *Pottery analysis*. Essi sono sicuramente dei testi validissimi, in cui il materiale è descritto a partire dalle materie prime, ma probabilmente questi sono dei testi rivolti maggiormente ad un pubblico formato da archeologi e ceramologi, che da scienziati. Seppure, infatti, entrambi i libri facciano riferimento alle tecniche scientifiche comunemente impiegate nello studio delle ceramiche archeologiche, essi non scendono nel dettaglio riguardo ipotetici iter analitici, ma considerano ogni tecnica come un metodo a se stante, di cui vengono illustrate sommariamente le caratteristiche. Quindi, pur rimanendo un aiuto validissimo per chi si appresta a eseguire delle indagini scientifiche sui materiali ceramici, fornendo su questi materiali importanti informazioni che dovrebbero comunque essere acquisite per la formazione del necessario bagaglio culturale, essi tuttavia non sono in grado di indirizzare l'analista nella scelta del migliore percorso analitico.

Bibliografia

- Aitken, M. J. (1970). Thermoluminescence dating of ancient pottery. *Scientific methods in medieval archaeology*, 271-279.
- Bamps, A. (1883). La céramique américaine du point de vue des éléments constitutifs de la pâte. *Internat. Cong. Americanists 5th Session, Copenhagen*.
- Tomassetti, M., Campanella, L., Flamini, P., & Bandini, G. (1997). Thermal analysis of fictile votive statues of 3rd century BC. *Thermochimica acta*, 291(1), 117-130.
- Campanella, L., Favero, G., Flamini, P., & Tomassetti, M. (2003). Prehistoric terracottas from the libyan tadrart acacus. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 73(1), 127-142.
- Cicuttini, B., Amara, A. B., & Bechtel, F. (2011, January). An Investigation into the Ceramic Technology of the Two-Colour Tiles of "Prince Noir" Castle (Bordeaux, France, Thirteen to Fourteenth Centuries AD). In *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th-16th May 2008, Siena, Italy* (pp. 55-60). Springer Berlin Heidelberg.
- Colomban, P., Sagon, G., & Faurel, X. (2001). Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(5), 351-360.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., & Ribechini, E. (2005). Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchemical Journal*, 79(1), 83-90.
- Cuomo Di Caprio, N. (1985). *La ceramica in archeologia: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*. L'Erma di Bretschneider.
- Cuomo Di Caprio, N. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine* (Vol. 2). L'Erma di Bretschneider.
- Drebushchak, V. A., Mylnikova, L. N., Drebushchak, T. N., & Boldyrev, V. V. (2005). The investigation of ancient pottery. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(3), 617-626.
- Evershed, R. P. (2008). Organic residue analysis in archaeology: the Archaeological Biomarker revolution*. *Archaeometry*, 50(6), 895-924.
- Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Lawrence, G. J., ... & Reeves, V. (1997). New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery. *Naturwissenschaften*, 84(9), 402-406.
- Freestone, I. C., & Middleton, A. P. (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, 51(1987), 21-31.
- Froh, J. (2004). Archaeological ceramics studied by scanning electron microscopy. *Hyperfine interactions*, 154(1-4), 159-176.

- Glascok, M. D. (2000). The status of activation analysis in archaeology and geochemistry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244(3), 537-541.
- Glascok, M. D., & Neff, H. (2003). Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Measurement Science and Technology*, 14(9), 1516.
- Glascok, M. D., Neff, H., & Vaughn, K. J. (2004). Instrumental neutron activation analysis and multivariate statistics for pottery provenance. *Hyperfine Interactions*, 154(1-4), 95-105.
- Gratuze, B., Blet-Lemarquand, M., & Barrandon, J. N. (2001). Mass spectrometry with laser sampling: a new tool to characterize archaeological materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 645-656.
- İssi, A., Kara, A., & Alp, A. O. (2011). An investigation of Hellenistic period pottery production technology from Harabebezikan/Turkey. *Ceramics International*, 37(7), 2575-2582.
- Izzo, F. C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., & Sgobbi, M. (2013). The study of pitch via gas chromatography-mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 40(1), 595-600.
- Khasswneh, S., Al-Muheisen, Z., & Abd-Allah, R. (2011). Thermoluminescence dating of pottery objects from Tell Al-Husn, northern Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 11(1), 41-49.
- Medeghini, L., Mignardi, S., De Vito, C., Bersani, D., Lottici, P. P., Turetta, M., ... & Nigro, L. (2013). The key role of micro-Raman spectroscopy in the study of ancient pottery: the case of pre-classical Jordanian ceramics from the archaeological site of Khirbet al-Batrawy. *European Journal of Mineralogy*, 25(5), 881-893.
- Mirti, P. (2000). X-ray microanalysis discloses the secrets of ancient Greek and Roman potters. *X-ray Spectrometry*, 29(1), 63-72.
- Mitkidou, S., Dimitrakoudi, E., Urem-Kotsou, D., Papadopoulou, D., Kotsakis, K., Stratis, J. A., & Stephanidou-Stephanatou, I. (2008). Organic residue analysis of Neolithic pottery from North Greece. *Microchimica Acta*, 160(4), 493-498.
- Mommsen, H. (2001). Provenance determination of pottery by trace element analysis: problems, solutions and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 657-662.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, 269, 743-753.
- NORMAL, Raccomandazioni. 15/84 (1984). *Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione*.

- Palanivel, R., & Meyvel, S. (2010). Microstructural and Microanalytical Study- (SEM) of Archaeological Pottery Artefacts. *Romanian Journal of Physics*, 55(3-4), 333-341.
- Palanivel, R., & Kumar, U. R. (2011). Thermal and spectroscopic analysis of ancient potteries. *Romanian Journal of Physics*, 56, 195-208.
- Peacock, D. P. (1970). The scientific analysis of ancient ceramics: a review. *World Archaeology*, 1(3), 375-389.
- Pereira, M., de Lacerda-Aroso, T., Gomes, M. J. M., Mata, A., Alves, L. C., & Colomban, P. (2009). Ancient Portuguese ceramic wall tiles ("azulejos"): characterization of the glaze and ceramic pigments. *Journal of Nano Research*, 8, 79-88.
- Quercia, A. (2008). I residui organici nella ceramica. Stato degli studi e prospettive di ricerca. In: D'Andria, F., De Grossi Mazzorin, J., Fiorentino, G. (Eds.), *Uomini, piante e animali nella dimensione del sacro. Atti del seminario di studi di Bioarcheologia*. Edipuglia, Cavallino-Lecce, pp. 209-216.
- Quinn, P. S. (2013). *Ceramic Petrography: The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section*, Oxford.
- Ralph, E. K., & Han, M. C. (1966). Dating of Pottery by Thermoluminescence. *Nature*, 210(5033), 245-247.
- Ribechini, E., Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., & Pallecchi, P. (2009). A multi-analytical approach for the characterization of commodities in a ceramic jar from Antinoe (Egypt)*. *Archaeometry*, 51(3), 480-494.
- Ricci, C., Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2007). Structural characterization of the glassy phase in majolica glazes by Raman spectroscopy: A comparison between Renaissance samples and replica processed at different temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(11), 1054-1059.
- Ricciardi, P. (2008). *Raman spectroscopy for the non destructive characterization of ancient pottery, porcelain and mosaic glass* (Doctoral dissertation, Università degli studi di Firenze).
- Rice, P. M. (1987). *Pottery analysis*. University of Chicago Press.
- Riederer, J. (2004). Thin section microscopy applied to the study of archaeological ceramics. *Hyperfine interactions*, 154(1-4), 143-158.
- Rosi, F., Manuali, V., Grygar, T., Bezdicka, P., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., ... & Miliani, C. (2011). Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 407-414.
- Spangenberg, J. E., Jacomet, S., & Schibler, J. (2006). Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland–

- evidence for dairying in the late Neolithic. *Journal of archaeological science*, 33(1), 1-13.
- Stamatelatos, I. E., & Tzika, F. (2007). Large sample neutron activation analysis: a challenge in cultural heritage studies. *Annali di chimica*, 97(7), 505-512.
- Stott, A. W., Berstan, R., Evershed, P., Hedges, R. E. M., Ramsey, C. B., & Humm, M. J. (2001). Radiocarbon dating of single compounds isolated from pottery cooking vessel residues. *Radiocarbon*, 43(2; PART A), 191-198.
- Tite, M. S. (1969). Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion: a reassessment. *Archaeometry*, 11(1), 131-143.
- Tite, M. S., Hughes, M. J., Freestone, I. C., Meeks, N. D., & Bimson, M. (1990). Technological characterisation of refractory ceramics from Timna. In *The ancient metallurgy of copper: archaeology-experiment-theory* (pp. 158-175). University College, London. Institute of Archaeology. Institute for Archaeo-Metallurgical Studies.
- Tite, M. S. (2008). Ceramic production, provenance and use - a review. *Archaeometry*, 50(2), 216-231.
- Tsolakidou, A., & Kilikoglou, V. (2002). Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma–optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma–mass spectrometry, and X-ray fluorescence. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 374(3), 566-572.
- Vasilopoulou, T., Stamatelatos, I. E., Montoya, E. H., Bedregal, P. S., Tsalafoutas, I., & Bode, P. (2014). Large sample neutron activation analysis of irregular-shaped pottery artifacts. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-6.
- UNI 10739 (1998) — *Beni Culturali – Tecnologia Ceramica: Termini e definizioni*.
- UNI 11084 (2003) — *Beni Culturali – Materiali ceramici – Caratterizzazione*.
- Weigand, P. C., Harbottle, G., & Sayre, E. V. (1977). Turquoise sources and source analysis: Mesoamerica and the southwestern USA. *Exchange systems in prehistory*, 15-34.

Capitolo 2

La ceramica: note sul materiale

Il termine “ceramica” deriva dal greco *kéramos* (κέραμος) che significa “argilla” o “terra da vasaio”.

La norma UNI 10739:1998 la definisce come “*Materiale inorganico, non metallico, ottenuto da materie prime minerali, foggato a freddo e consolidato in modo irreversibile mediante cottura*”¹. Già questa prima definizione racchiude in sé le informazioni fondamentali circa i materiali impiegati e le principali fasi di lavorazione, quali appunto la foggatura e la cottura.

Esulando dagli scopi principali di questo lavoro una trattazione particolareggiata di questi argomenti, in questo capitolo verranno brevemente descritte le caratteristiche del materiale, le principali fasi della produzione e una prima classificazione dei prodotti ceramici.

2.1. Le materie prime e l'impasto ceramico

La materia prima di fondamentale importanza per la produzione dei materiali ceramici è l'*argilla*, una roccia sedimentaria clastica originatasi per alterazione di altre rocce. L'argilla può essere definita *primaria* o *residuale*, se l'alterazione,

¹ Definizione approvata dalla Commissione NORMAL CV nella seduta del 20 ottobre 1992.

generalmente idrotermale, avviene in situ, mantenendo la composizione chimica della roccia madre, ovvero *secondaria*, se ha subito fenomeni di trasporto naturale che ne hanno alterato la composizione.

Già a fine Ottocento Antonio Stoppani (1873), considerato il padre della geologia italiana, fornisce una descrizione esauriente delle principali caratteristiche dell'argilla. Attualmente, come riportato da Guggenheim e Martin (1995), l'argilla è così definita dall'AIPEA (*Association International pour l'Etude des Argiles*) e la CMS (*Clay Mineral Society*):

"The term "clay" refers to a naturally occurring material composed primarily of fine-grained minerals, which is generally plastic at appropriate water contents and will harden when dried or fired. Although clay usually contains phyllosilicates, it may contain other materials that impart plasticity and harden when dried or fired. Associated phases in clay may include materials that do not impart plasticity and organic matter."

Da tale definizione si comprende che i principali costituenti delle argille sono i minerali argillosi, o fillosilicati, i quali possono

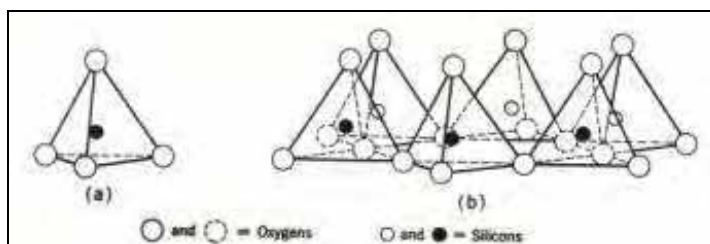


Figura 2.1. Struttura dell'unità tetraedrica (da Grim, 1968).

essere accompagnati da componenti non plastiche, quali quarzo o feldspati, ossidi o carbonati. Le sue proprietà derivano proprio dalla particolare struttura dei minerali argillosi, silicoalluminati costituiti dalla combinazione di unità

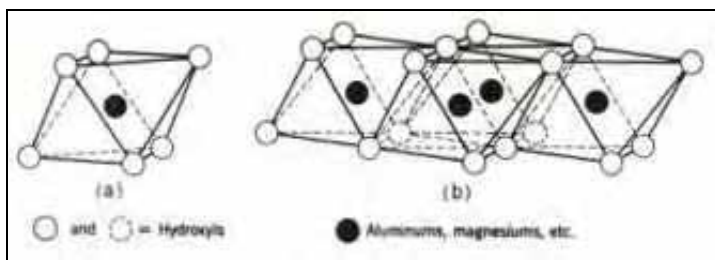


Figura 2.2. Struttura dell'unità ottaedrica (da Grim, 1968).

tetraedriche $T = \text{SiO}_4$ (fig. 2.1) e ottaedriche O formate da ioni con numero di coordinazione pari a 6, quali Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} (fig. 2.2).

In particolare, combinazioni 1:1 (TO) danno luogo al gruppo della caolinite, fillosilicati molto semplici aventi una distanza basale di circa 7 Å, mentre strutture 2:1 o TOT sono tipiche di illite (10 Å), vermiculite (14,5 Å) e smectiti (15 Å). Le cloriti presentano invece uno strato ottaedrico in aggiunta alla sequenza 2:1 (TOTO) e sono tipicamente caratterizzate da una distanza basale di 14 Å (fig. 2.3).

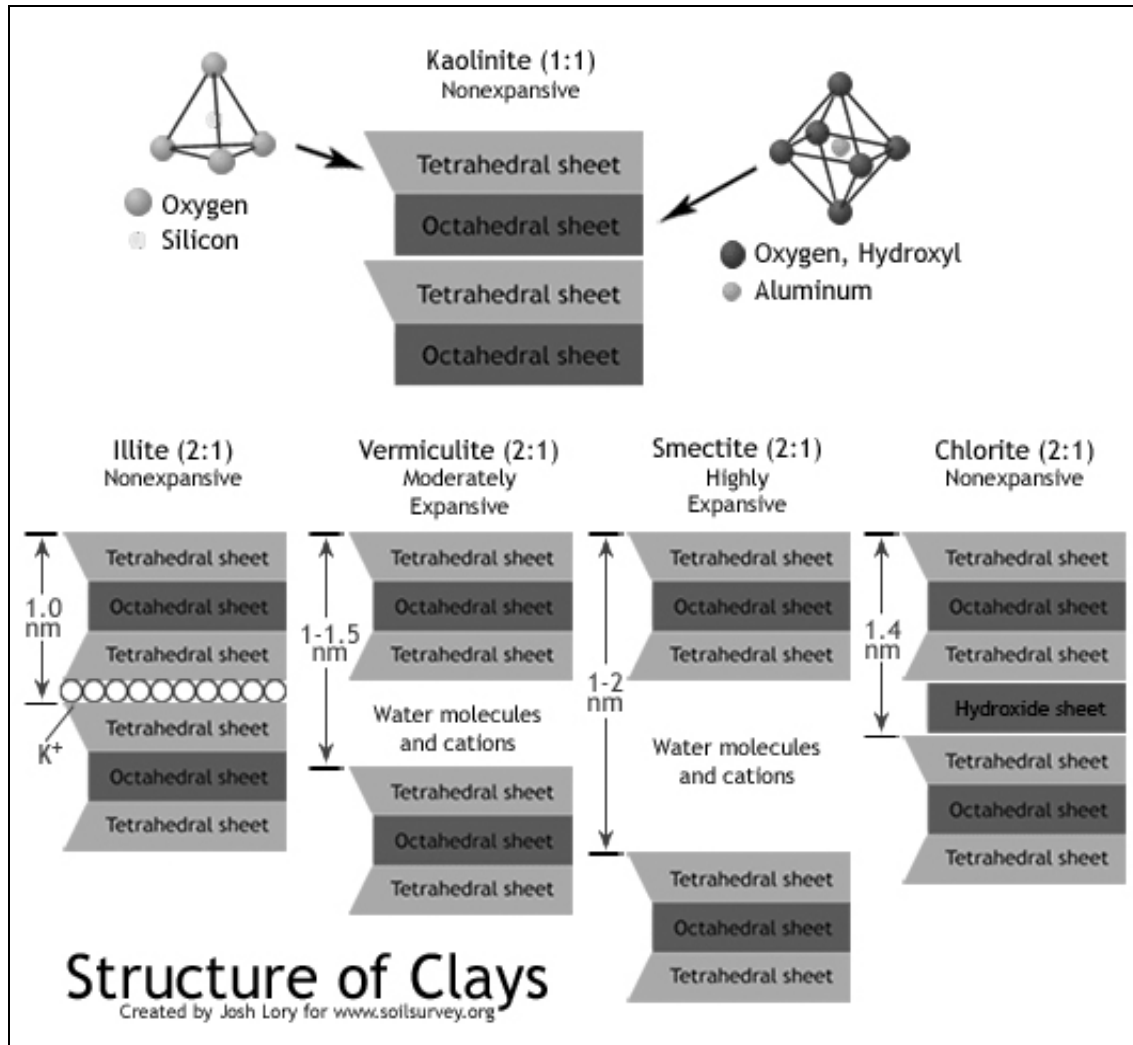


Figura 2.3. La struttura delle argille (da Josh Lory for www.soilsurvey.org).

Tali minerali presentano in genere una elevata area superficiale, data dalle loro piccole dimensioni (generalmente minori di 2 µm), su cui si concentrano numerose cariche negative degli ossigeni legati al catione centrale, che in soluzione tendono ad attirare sulla superficie i cationi presenti e le molecole d'acqua grazie a interazioni di tipo elettrostatico, fino a creare uno strato vero e proprio. A seconda

del minerale argilloso, e quindi della distribuzione delle sue cariche superficiali, lo spessore dello strato di acqua può variare, determinando variazioni nella plasticità tipiche delle varie tipologie di argilla.

Dal punto di vista dell'impasto ceramico, la plasticità non dipende soltanto dal materiale argilloso impiegato, ma viene controllata anche con l'aggiunta di materiale non plastico, quale sabbia, frammenti di rocce o di ceramica (*chamotte*), che prendono il nome di degrassante o smagrante. Tali componenti costituiscono lo scheletro dell'impasto e ne ottimizzano il comportamento durante le successive fasi di lavorazione, che prevedono la foggatura (attraverso il tornio, lo stampo, la tecnica a colombino, ecc.), l'essiccamento e la cottura del manufatto. In particolare, l'aggiunta di un materiale non plastico all'impasto previene i fenomeni di ritiro durante l'essiccazione e consente una più facile fuoriuscita dei gas prodotti durante la cottura.

2.2. Tecnologia ceramica

Definita la composizione di un impasto ceramico, consistente generalmente in una frazione plastica e una non-plastica, si prendono ora in considerazione tutte le fasi della sua lavorazione per giungere al prodotto finito.

2.2.1. La lavorazione della materia prima

L'estrazione della materia prima, cioè dell'argilla, poteva avvenire sia in cava che



Figura 2.4. Modellazione a mano con la tecnica "a colombino" (da Cuomo di Caprio 1985).

su fronti aperti lungo le sponde dei fiumi. Una volta estratto, il materiale veniva sottoposto a dei processi di stagionatura e di depurazione più o meno spinta. Questa ultima procedura veniva effettuata con diverse metodologie, tra cui le più comuni sono la sedimentazione in acqua ferma, la levigazione in acqua corrente attraverso vasche di decantazione e la

setacciatura.

In seguito a tali procedimenti si poteva ottenere un materiale di varia finezza più o meno lavorabile, a seconda della sua composizione mineralogica, e che poteva quindi richiedere l'aggiunta di un degrassante o di una ulteriore componente plastica: il risultato era la produzione di un impasto.

2.2.2. La foggatura

Il passo successivo consisteva nella modellazione, o foggatura, dell'impasto, operazione che poteva essere svolta con differenti modalità.

La tecnica più semplice, e certamente la più antica, è la "modellazione a mano" che non necessita di alcun attrezzo particolare. Le modalità di lavorazione possono essere differenti, tuttavia la tecnica più diffusa è quella del colombino, o

cercine, consistente nell'avvolgimento di un cordone di argilla a formare la base e le pareti del manufatto (fig. 2.4).

L'introduzione del tornio, di cui non è possibile stabilire con esattezza una evolu-

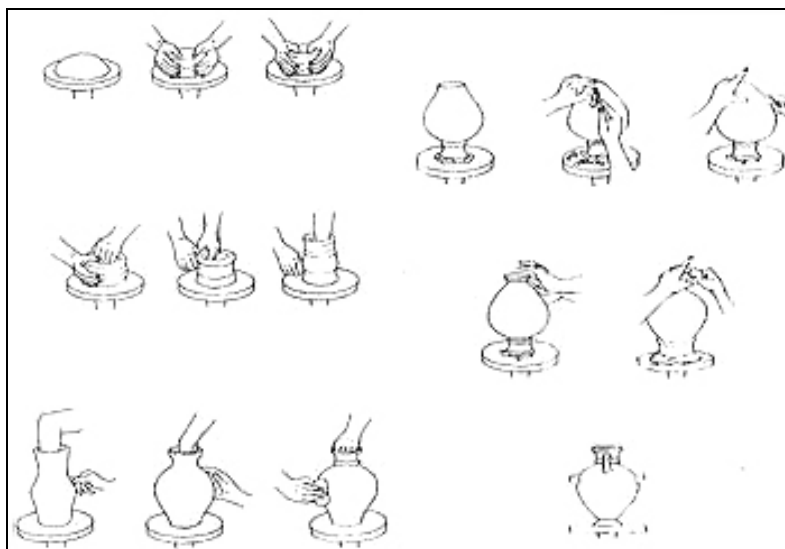


Figura 2.5. Modellazione al tornio (da Cuomo di Caprio, 1985).

zione cronologica, rappresenta un enorme progresso nella tecnica di lavorazione della ceramica. Il suo funzionamento si basa sul movimento rotatorio, generato a mano oppure con il piede, di un disco posto sopra un sostegno verticale: questo tipo di procedura permette di distribuire omogeneamente l'energia impressa dalle mani durante la lavorazione, consentendo ai vasai di produrre oggetti di forma più regolare e di maggiori dimensioni (fig. 2.5). Per manufatti particolarmente

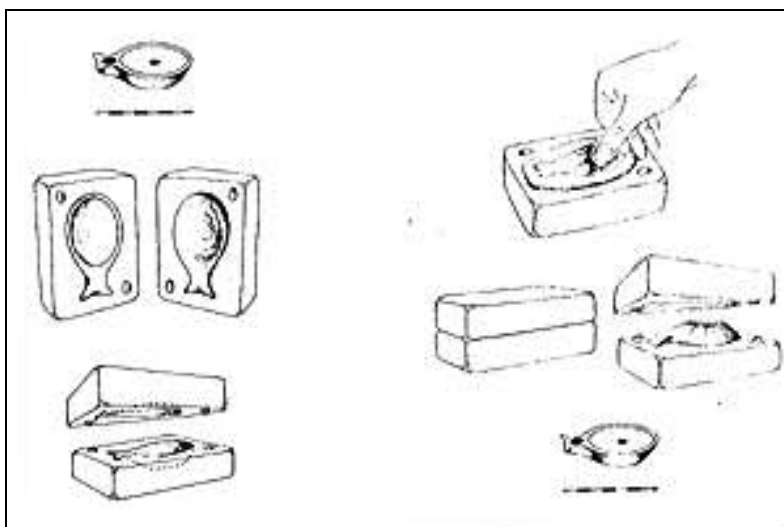


Figura 2.6. Modellazione a stampo (da Cuomo di Caprio, 1985).

grandi, poteva avvenire che le diverse parti (collo, corpo, piede o anse) potessero essere sottoposte a una foggatura separata e poi unite.

Una ulteriore modalità di formatura è rappresentata dalla mo-

dellazione a calco, la cui uniformità di risultati ha dato inizio alla lavorazione in serie. Tale tecnica si basa sulla riproduzione mediante un calco di un modello prodotto con un materiale duro quale legno, pietra oppure argilla cotta: dall'originale si ricava quindi una matrice in argilla o in gesso, la quale verrà poi utilizzata per dare forma ai pezzi successivamente prodotti per impressione (fig. 2.6). Questo tipo di tecnica in antichità era molto comune per la realizzazione di vasi da originali metallici, lucerne, manufatti a tutto tondo o a rilievo.

2.2.3. L'essiccamento

Il passo successivo durante la lavorazione di un prodotto ceramico consiste nell'essiccazione del manufatto, al fine di prevenire eventuali rotture a causa della rapidità di evaporazione durante la cottura.

In tale fase l'argilla subisce una contrazione di volume, a causa della perdita dell'acqua interstiziale, chiamata "ritiro in crudo". Tale processo è governato da due fenomeni: l'evaporazione dell'acqua, che avviene in superficie, e la sua diffusione dagli strati più interni del manufatto.

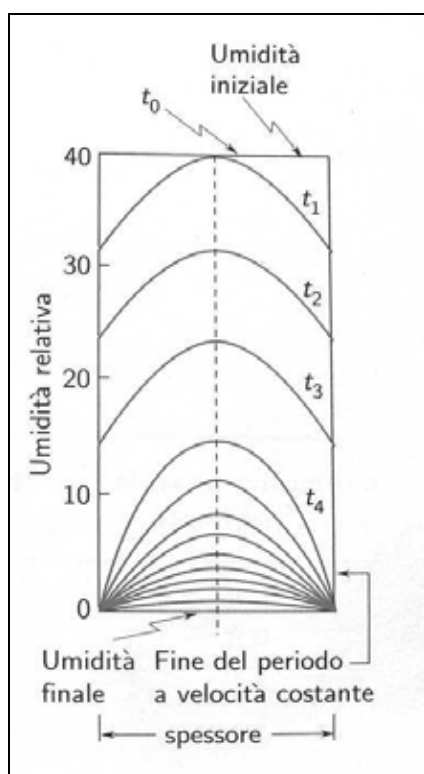


Figura 2.7. Andamento del processo di essiccazione (da Russo e Nodari, 2007).

L'evaporazione dell'acqua in superficie va a determinare un gradiente di concentrazione con l'interno del corpo ceramico (fig. 2.7): tale gradiente permette che il fenomeno continui a velocità costante (t_1 - t_4), alimentando la superficie con nuova acqua proveniente dall'interno. Quando la quantità di acqua proveniente dall'interno non è più sufficiente a compensare quella evaporata, la velocità del fenomeno diminuisce, come mostrato in figura 2.7, e il manufatto comincia a essiccare a partire dalla superficie esterna. Con l'evaporazione dell'acqua contenuta nell'impasto, le particelle di argilla slittano avvicinandosi tra loro (fig. 2.8) e provocano una contrazione del corpo

ceramico fino a quando esso perde la sua plasticità. A questo punto si crea la "porosità in crudo" nel manufatto che dipende sia dalla composizione che dalla granulometria dell'impasto e che sarà tanto maggiore quanto più esso è fine. Tale fenomeno deve comunque avvenire molto lentamente per evitare che si formino fessurazioni nel corpo ceramico.

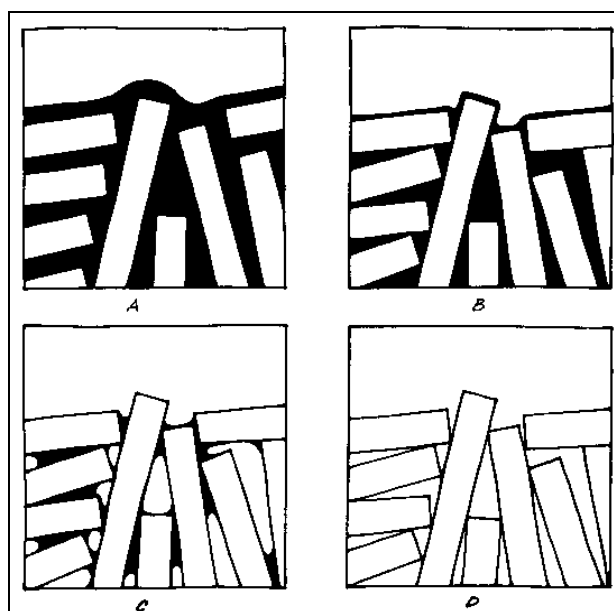


Figura 2.8. Fasi della contrazione dell'impasto durante l'essiccamento (da Norton, 1975).

Quando il manufatto ha raggiunto la cosiddetta “durezza cuoio” esso è pronto per essere sottoposto a cottura.

2.2.4. La cottura: trasformazioni e reazioni chimiche

La cottura è uno dei momenti più importanti della produzione ceramica, in cui avvengono trasformazioni fisiche e reazioni chimiche, quali decomposizioni, ossidoriduzioni e formazione di nuovi minerali.

Tralasciando in questo contesto l'evoluzione delle varie tipologie di forni e i connessi meccanismi di conduzione del calore², è possibile semplificare dal punto di vista temporale un generico processo di cottura secondo il diagramma riportato in figura 2.9, dove la temperatura massima raggiunta nel processo è pari a 800 °C e il tempo di cottura e di raffreddamento sono considerati di 24 ore ciascuno.

In generale, durante il processo di cottura, con il riscaldamento del manufatto in intervalli di temperatura ben definiti, il corpo ceramico subisce svariati processi che portano a modificazioni della sua struttura e della sua composizione mineralogica.

Il primo di questi processi è l'evaporazione dell'acqua residua di umidità e dell'acqua adsorbita dai minerali argillosi (o acqua interstrato) che avviene intorno ai 100-200 °C. Tale fase non comporta modificazioni strutturali, a differenza di quello

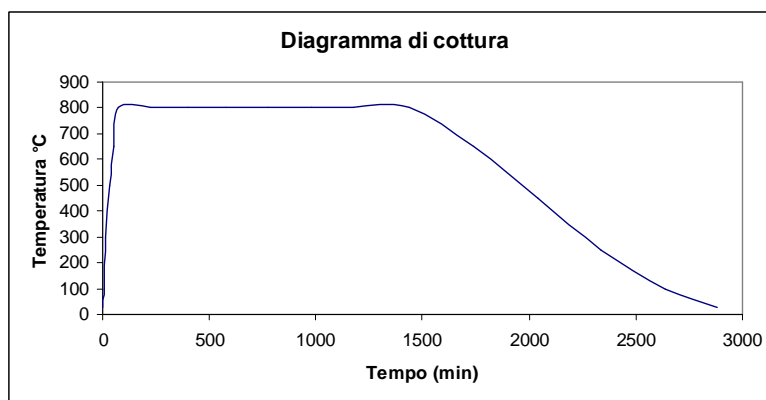
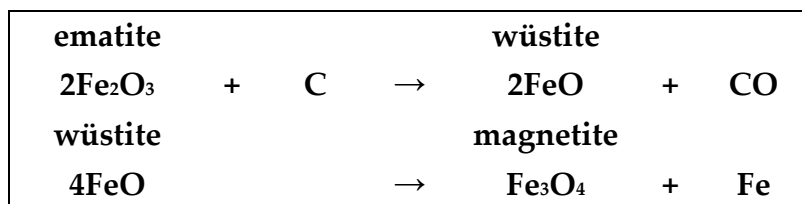


Figura 2.9. Diagramma di cottura per una ipotetico processo con $T_{max} = 800$ °C.

² Per una trattazione più dettagliata di questi argomenti si veda Russo, U., & Nodari, L. (2007). Le ceramiche, in Campanella, L., Casoli, A., Colombini, M. P., Marini Bettolo, R., Matteini, M., Migneco, L. M., ... & Sammartino, M. P., *La chimica per l'arte*. Zanichelli, Bologna, pp. 217-278.

dell'eliminazione dell'acqua legata ai minerali argillosi (acqua di costituzione o di reticolo), in cui essi subiscono un fenomeno di deidrossilazione, che avviene a differenti temperature, a partire da 450 °C, a seconda dei tipi di argilla. La perdita dell'acqua legata chimicamente comporta un ritiro del manufatto, compensato però in parte dalla transizione di fase tra quarzo α e β , che avviene a 575 °C, in cui si ha una dilatazione della struttura.

Sempre tra i 400 e i 600 °C si ha la decomposizione delle sostanze organiche, un processo esotermico che produce una porosità molto fine. Nel caso di condizioni di cottura caratterizzate da un eccesso di ossigeno, tale fenomeno si esplica attraverso la produzione di anidride carbonica e vapore, mentre nel caso di una atmosfera riducente si ha la produzione di carbone. La formazione di quest'ultimo composto contribuisce alla colorazione nera dell'impasto, anche perché il carbone svolge un'azione riducente, favorendo la riduzione di ossidi metallici, come l'ossido di Fe (III), con la formazione di spinelli di colore nero.



La colorazione rosso bruna è invece conferita all'impasto dalla formazione di ematite (Fe₂O₃), la quale può avvenire a basse temperature per deidrossilazione degli idrossidi di ferro, oppure a circa 750 °C per l'espulsione di Fe (III) dal reticolo dei minerali argillosi.

Tra i 650° e i 900 °C ha invece luogo la decomposizione dei carbonati, e in particolare della calcite, contenuti all'interno degli impasti, con la formazione di ossidi alcalini, quali CaO o MgO. Tali ossidi, a temperature comprese tra gli 800° e i 1000 °C, possono reagire con i silicati formando neocomposti che contribuiscono al consolidamento del corpo ceramico.

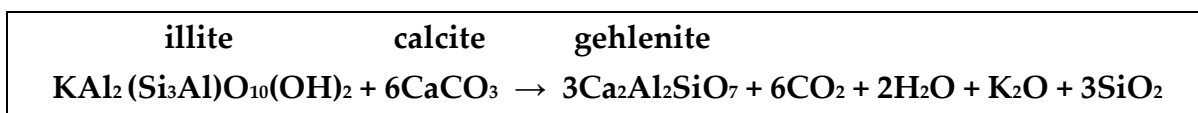
Infine, a temperature superiori a 1000 °C si assiste alla vetrificazione dell'impasto, con la genesi di una fase vetrosa che determina la chiusura dei pori e la formazione di bollosità.

Cultrone *et alii* (2001) hanno studiato con attenzione le trasformazioni che avvengono nell'impasto durante la fase di cottura, che può essere paragonata, ovviamente in piccola scala, a un processo di pirometamorfismo³.

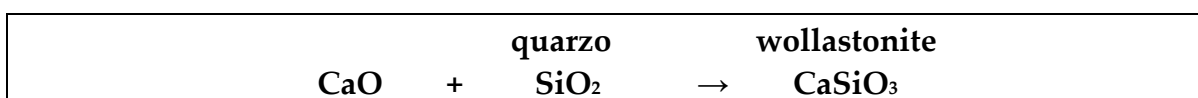
In primo luogo, è possibile notare come la composizione delle materie prime, e specialmente la presenza o assenza di carbonati, influenzi le modificazioni strutturali e mineralogiche subite dal corpo ceramico, in particolare nell'intervallo di temperatura tra i 700° e i 1000 °C.

Per quanto riguarda gli impasti privi di componenti carbonatiche, le modificazioni per temperature superiori agli 800 °C sono prevalentemente strutturali o di fase (da fasi di bassa temperatura a fasi di alta temperatura). La muscovite, ad esempio, subisce una trasformazione allo stato solido dando luogo alla formazione di una miscela di K-feldspato e mullite (Cultrone *et al.*, 2001).

Le trasformazioni più significative, comunque, si hanno per impasti contenenti carbonati se cotti a temperature superiori agli 800 °C. In particolare, a questa temperatura inizia a formarsi la gehlenite a seguito di una reazione al bordo di grano tra CaO prodotto dalla decomposizione dei carbonati e Al₂O₃ e SiO₂ derivanti dalla deidrossilazione delle argille. Tale reazione può essere così riassunta per un'argilla illitica:

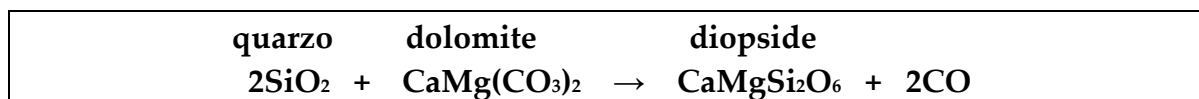


Alla stessa temperatura, all'interfaccia quarzo-carbonato si assiste invece alla formazione di wollastonite:

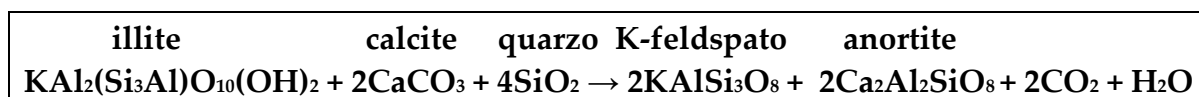


³ Metamorfismo di contatto di alto grado termico.

A circa 900 °C, all'interfaccia quarzo-dolomite inizia a formarsi il diopside:



Infine, a partire da questa stessa temperatura comincia anche a formarsi l'anortite, come descritto dalla seguente reazione:



In generale, gli ossidi di calcio e magnesio formati in seguito alla decomposizione dei carbonati agiscono come fondenti e reagiscono con i silicati all'interfaccia tra i grani, ma allo stesso tempo possono anche limitare la vetrificazione a temperature elevate; al contrario, in impasti non calcarei la vetrificazione del corpo ceramico appare significativa per temperature maggiori di 1000 °C (Cultrone *et al.*, 2001).

2.3. I rivestimenti

La presenza di un rivestimento comincia a diffondersi nel momento in cui i vasai iniziano ad avere una conoscenza più profonda dei materiali.

Probabilmente, per quanto riguarda i rivestimenti interni, questo tipo di pratica si rende necessaria per risolvere i problemi di impermeabilizzazione dei manufatti utilizzati come contenitori di liquidi, ma contemporaneamente alla riduzione della permeabilità, essa ben presto comincia ad avere anche una finalità estetica.

Tra i primi rivestimenti applicati per l'impermeabilizzazione dei recipienti si annoverano certamente quelli delle superfici interne delle anfore per l'immagazzinamento del vino: questa prassi ha probabilmente origine nella Grecia classica dove era comune la distillazione della resina di pino e la conseguente disponibilità di colofonia, una resina utilizzata per la sigillatura dell'interno delle anfore, ma anche per stagnare gli scafi delle navi. Pratica che viene continuata ad applicare in epoca romana e che perdura fino almeno al XII secolo nella Sicilia normanna. Con il passare del tempo, i rivestimenti di resina vengono poi sostituiti da quelli in vetrina trasparente o in smalto.

Dal punto di vista tecnologico, molteplici sono le tipologie e le composizioni dei rivestimenti ceramici, aventi sia funzione estetica che pratica, ma in questo contesto essi saranno per brevità divisi in due classi principali, quella dei rivestimenti di natura argillosa e quelli di natura vetrosa, tralasciando l'applicazione di sostanze di natura organica come le resine.

2.3.1. I rivestimenti argillosi

In questa categoria possono essere annoverati tutti quei rivestimenti che sono composti da materiali di natura argillosa.

La più semplice tipologia di

rivestimento argilloso è costituita dall'ingobbio, uno strato ottenuto con argilla diluita che in cottura non subisce alcun processo di vetrificazione, producendo una superficie opaca e porosa, quindi permeabile: una delle sue funzioni principali è infatti quella di coprire il colore del corpo ceramico. Le due varietà più diffuse sono quella di colore rosso, ottenuta con argille ricche in ossidi di ferro, e quella di colore bianco, composta da argille caolinitiche o da argille secondarie, povere di ossidi di ferro, che in cottura acquistano colore bianco (ad esempio il cosiddetto "caolino di Schio" o "Terra di Vicenza", un'argilla illitica bianca – Cuomo di Caprio, 2007).

Un altro rivestimento di natura argillosa è costituito dalla cosiddetta vernice o patina, che può essere di colore rosso o nero a seconda delle specifiche condizioni



Figura 2.10. Esempi di ceramica attica e magnogreca a figure nere, rosse e a vernice nera



Figura 2.11. Esempio di ceramica a vernice rossa. Coppa in terra sigillata, decorata a matrice, prodotta nell'officina di Secundus a La Graufesenque (Millau, Aveyron, Francia; 40-85 d.C. circa).

di cottura. Essa è ottenuta attraverso una dispersione colloidale molto fine di argilla ricca in ossidi di ferro, la quale durante la cottura può subire, più o meno completamente, un processo di vetrificazione, anche detto sinterizzazione, in cui si opera un

consolidamento di grado elevato e si forma un rivestimento di tipo impermeabile. Dal punto di vista archeologico, si parla di ceramiche a vernice nera, a figure nere o rosse (fig. 2.10), a vernice rossa o di terre sigillate (fig. 2.11). Il risultato ottenuto, come detto in precedenza, è fortemente dipendente dalle specifiche condizioni di cottura, legate in particolare all'atmosfera ossidante o riducente creata con diversi procedimenti all'interno della fornace. A questo proposito, degna di nota è l'introduzione della cottura a fiamma indiretta, necessaria per ottenere la sinterizzazione della vernice rossa, ottenuta con diverse trasformazioni operate dal vasaio sulla camera del forno: una di queste è testimoniata dall'attestazione in alcune provincie romane (Gallia, Britannia) dei cosiddetti *fours à tubulures* (Desbat, 1993), in cui il calore era trasmesso ai manufatti per irraggiamento.

2.3.2. I rivestimenti vetrosi

Questa tipologia di rivestimento può essere trasparente (invetriatura) od opaca (smalto), ma è comunque caratterizzata da particolari proprietà di brillantezza e impermeabilità. Un esempio di questi manufatti è mostrato in figura 2.12.

L'ingrediente principale di questi rivestimenti è costituito dal quarzo, facilmente reperibile nelle sabbie, il quale per fondere ha bisogno di sostanze particolari,

dette fondenti, che abbassano il suo punto di fusione (pari a 1475°C) a temperature più facilmente raggiungibili dall'artigiano: queste sostanze sono costituite da ossidi di piombo, alcali (quali Na_2O o K_2O) oppure da borati. La struttura vetrosa era inoltre stabilizzata con l'aggiunta di minerali ricchi in calcio (calcare) e alluminio (feldspati).

Le cosiddette vetrine o invetriature sono caratterizzata dalla trasparenza e possono essere applicate direttamente sul corpo ceramico oppure su uno strato di ingobbio: i manufatti invetriati potevano quindi essere sottoposti a una monocottura oppure a una doppia cottura, tecnica questa che distingue le invetriate basso medievali da quelle altomedievali.

Nei tempi antichi le vetrine erano generalmente piombifere o alcaline, trasparenti oppure pigmentate: la loro funzione, oltre a essere quella di impermeabilizzare i manufatti, era anche estetica dal momento che questo rivestimento lucido assimilava le ceramiche ai più preziosi vasi metallici.

I rivestimenti vetrosi potevano essere anche di natura opaca: in questo caso si parla di smalti stanniferi, dove lo stagno aveva appunto la funzione di opacizzante. Per quanto riguarda la produzione di questa tipologia di rivestimento, che generalmente era applicata sul corpo ceramico già sottoposto ad una prima cottura (biscotto) e che poteva essere ulteriormente sovrastato da una vetrina



Figura 2.12. Esempi di ceramica invetriata e smaltata. a) Brocca e brocchetta invetriate provenienti dal Foro Romano (rispettivamente: fine IX - inizi X secolo; IX secolo); b) Boccale in maiolica rinascimentale col motivo della "bella donna".

trasparente detta coperta, è possibile fare riferimento alle ricette riportate sui testi antichi. Tra di essi di fondamentale importanza sono il trattato di Cipriano Piccolpasso, *I tre libri dell'arte del vasajo* (1548), e un documento riscoperto recentemente, il codice numero 473 della Wellcome Library di Londra, anche detto Codice Calabrandi (Berti, 2003). In particolare, il Piccolpasso dedica il secondo libro del suo trattato proprio alla spiegazione dei metodi di produzione e di decorazione di questa tipologia di rivestimento.

Il primo riferimento affrontato nel libro è quello relativo al modo di bruciare la feccia di vino: raccolta nei mesi di novembre e dicembre, quindi quelli successivi alla vendemmia, essa veniva ridotta in pani, fatta ben asciugare e quindi bruciata all'aria aperta, in modo tale da lasciare ceneri ricche in potassio. Per feccia bruciata, egli spiega, si intende quella di colore bianco, che quindi veniva poi conservata all'interno di vasi in legno.

Il marzacotto era ottenuto mescolando sabbia silicea e feccia in varie proporzioni (circa 3:1), a cui poteva essere aggiunta anche una piccola percentuale di sale marino, sottoponendo la miscela a un processo di fusione e pestando e macinando il composto risultante.

Il cosiddetto bianchetto era ottenuto fondendo lo stagno e battendolo con un pestello di legno, mentre il calcino o *stagnio accordato* era ottenuto calcinando stagno (20%) e piombo (80%). Lo smalto vero e proprio si otteneva dunque aggiungendo il calcino al marzacotto e fondendo il tutto in un crogiolo: il piombo svolgeva un'azione fondente, mentre lo stagno era l'opacizzante. Macinato finemente e posto in sospensione acquosa, lo smalto era quindi applicato sul biscotto per immersione, aspersione o a pennello.

Altre ricette per ottenere smalti e coperte sono contenute nel codice Wellcome 473, un manoscritto composto tra il 1636 e il 1674 da Dionigi Marmi, ceramista di Montelupo, il quale, in quel periodo, venne in possesso di un manoscritto più

antico, databile tra il 1466 e il 1526, appartenuto alla famiglia Calabrandi, nota dinastia di ceramisti della città di Montelupo. Il Marmi decise così di copiarne il testo, mantenendone comunque la struttura pur aggiungendo alcune ricette in suo possesso. Nella prima parte del primo libro egli elenca una serie di 20 ricette per la produzione di marzacotti e coperte: tra gli ingredienti variamente miscelati troviamo *pietra pesta*, *sale chommune*, *alume di feccia*, *stagnio* e *ghetta* (piombo calcinato).

2.4. Le decorazioni

Un'ultima serie di considerazioni va infine riservata alla decorazione dei manufatti ceramici, seppure spesso non vi sia una linea di confine netta tra la funzione di rivestimento e quella di decorazione dei materiali. A titolo di esempio si pensi al caolino, un'argilla di colore bianco che può essere impiegata per entrambi gli scopi.

Per quanto concerne le decorazioni della ceramica, in genere, si distinguono due diverse tecniche esecutive, sulla base della modalità e dei materiali con cui i pigmenti sono applicati e fissati sul supporto.

In un primo caso, le decorazioni possono essere applicate a freddo su un manufatto già cotto (*post-firing decoration*) e i pigmenti sono generalmente miscelati a un legante organico o inorganico. Un indicatore di questo tipo di cottura è la presenza di pigmenti sensibili al calore, che cambiano cioè la loro struttura se sottoposti ad alte temperature. Un esempio di questa tecnica decorativa può essere riscontrato sin dall'antichità, giacché una particolare varietà cromatica è riscontrabile nella tradizione ceramica dell'antico Egitto.

Per quanto riguarda le decorazioni ottenute a caldo, esse rappresentano una evoluzione delle capacità tecniche dei ceramisti, in quanto per la loro realizzazione essi dovevano considerare un fattore aggiuntivo, cioè il cambiamento di colore dei pigmenti durante la cottura. In questo caso, i pigmenti sono applicati sul supporto

essiccato all'aria, o che ha subito una prima cottura, e cotti a loro volta. Quando ciò avviene le stesure pittoriche sono saldamente fissate al supporto e mostrano una certa continuità strutturale con esso, mentre i pigmenti possono trasformarsi o anche formarsi in fase di cottura, perfino modificando la loro colorazione.

Una gamma cromatica estesa in questo caso è evidenziabile soltanto a partire dalla diffusione delle maioliche, quindi degli smalti stanniferi utilizzati con funzione di rivestimento.

Anche in questo caso numerose informazioni sono tramandate dai testi antichi: sia il Piccolpasso che il Codice Calabrandi (Libro I, parte II) riportano infatti numerose ricette per ottenere i colori utilizzati nella decorazione delle maioliche rinascimentali, le quali potevano subire delle variazioni a seconda del centro produttivo. Tra gli ingredienti più comuni si annoverano la ramina a base di rame, la *ferraccia* a base di ossidi di ferro, l' *antimonia* e la *zaffera* contenente cobalto.

2.5. Classificazione dei prodotti ceramici

I materiali ceramici hanno avuto una evoluzione molto lenta a partire dagli albori della storia dell'uomo, il quale ha prodotto manufatti con caratteristiche sempre più complesse, che meglio si adattavano alle funzioni loro richieste.

La classificazione qui illustrata, che si rifà a quella proposta da Emiliani nel 1957 e poi ripresa da Fabbri e Ravanelli Guidotti (1993), si basa fondamentalmente su tre parametri: la porosità dell'impasto (poroso o compatto), il colore (bianco o colorato) e la presenza o assenza di rivestimento.

Tale classificazione⁴ può essere riassunta attraverso lo schema sintetico proposto in tabella 2.1.

Come è possibile osservare, la terracotta è il prodotto più semplice, meno raffinato e sicuramente il più antico. E' possibile poi riscontrare una evoluzione del

⁴ Per una definizione delle classi ceramiche e dei rivestimenti si veda la norma UNI 10739.

rivestimento esterno che va dall'ingobbio, il quale è di natura argillosa, poroso e quindi non comporta una impermeabilizzazione dell'impasto, alla patina, una frazione finissima di argille illitiche vetrificata in superficie. Queste due tipologie ceramiche sono state le più diffuse nell'antichità.

Tabella 2.1. Schema di classificazione dei prodotti ceramici (da Fabbri & Ravanelli Guidotti, 1993).

Corpo ceramico		Rivestimento	Classe ceramica
Colorato	Poroso	Assente	Terracotta
		Presente - Ingobbio	Terracotta ingobbiata
		Presente – Vernice o Patina	Figulina
		Presente -Vetrina	Terracotta invetriata
		Presente - Smalto	Maiolica
	Compatto	Assente o presente	Gres
Bianco	Poroso	Assente o presente	Terraglia
	Compatto	Assente o presente	Porcellana

L'introduzione di rivestimenti vetrosi, come la vetrina, applicata direttamente sul corpo ceramico o sull'ingobbio, è tipico della ceramica islamica e Medievale e si rinviene già nell'epoca tardoantica, mentre la presenza di rivestimenti opachi di natura stannifera (smalto) è attestata già in Egitto e Mesopotamia, ma si diffonde in maniera massiccia a partire dal XIII secolo con la produzione delle maioliche.

In particolare, la storia della maiolica è tuttora controversa: come sopra menzionato, già in Egitto e in Mesopotamia erano attestate mattonelle smaltate, ma lo sviluppo vero e proprio di questa tipologia ceramica, probabilmente dovuto alla volontà di imitare le porcellane cinesi, si avrà soltanto in seguito alla conquista araba della Mesopotamia e all'espansione islamica nella penisola iberica. In Italia, questo prodotto ceramico si diffuse prevalentemente attraverso due direttrici: la Sicilia araba e la Spagna. E' proprio da un'isola spagnola delle Baleari, Maiorca, chiamata in antico *Maiorica*, che sembra essere derivato il termine "maiolica", a

indicare le ceramiche provenienti dalla Spagna trasportate in Italia attraverso imbarcazioni, che pare facessero sosta proprio sull'isola (Gardelli, 2010).

I primi esemplari di maiolica, quindi di ceramica ricoperta da uno smalto stannifero, prodotti in Italia possono essere datati intorno al XIII secolo, quando iniziano a svilupparsi numerosi centri di produzione su tutto il territorio nazionale ed europeo.

Per quanto riguarda i prodotti a impasto bianco, si citano la terraglia e la porcellana, di cui quest'ultima è sicuramente quello più raffinato: inventata in Cina almeno un millennio prima, si diffuse in Europa soltanto a partire dal XVIII secolo.

Bibliografia

- Cuomo Di Caprio, N. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*. L'Erma di Bretschneider.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 621-634.
- Desbat, A. (1993). Observations sur des fours à tubulures des I^{er} et II^e siècles à Lezoux. in *Actes du Congrès de Versailles, Société Française d'Etude de la Céramique Antique en Gaule (SFECAG)*, pp. 361-370.
- Emiliani, T. (1957). *La tecnologia della ceramica*. Fratelli Lega.
- Fabbri, B., & Ravanelli Guidotti, C. (1993). *Il restauro della ceramica*.
- Gardelli, G. (2010). Maiolica. Origine e sviluppo, in Gardelli G. (a cura di), *Maioliche del primo rinascimento tra Marche e Romagna: d'arte, di fede, di uso e di potere*, Dogana - Valori tattili - Fondazione Asset banca, San Marino per l'arte, pp. 3-4.
- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256.
- Berti, F. (2003). *Segreti di Fornace*. Marmi Dionigi di Francesco, Aedo per Museo delle Ceramiche di Montelupo.
- Norton F. H. (1975). Clay: Why it acts the way it does, in *Studio Potter*, Volume 4, Number 2.
- Piccolpasso, C. (1879). *I tre libri dell'arte del vasajo*. Forni.
- Russo, U., & Nodari, L. (2007). Le ceramiche, in Campanella, L., Casoli, A., Colombini, M. P., Marini Bettolo, R., Matteini, M., Migneco, L. M., ... & Sammartino, M. P., *La chimica per l'arte*. Zanichelli, Bologna, pp. 217-278.
- Stoppani, A. (1873). *Corso di Geologia -Volume II*. Geologia Stratigrafica, Milano, pp. 25-26.
- UNI 10739 (1998). *Beni Culturali - Tecnologia ceramica - Termini e definizioni*.

Capitolo 3

Materiali di riferimento

I materiali analizzati durante il lavoro di dottorato sono stati selezionati cercando di coprire un intervallo temporale il più vasto possibile e, soprattutto, di avere a disposizione una casistica molto ampia, che fosse rappresentativa del maggior numero di situazioni riscontrabili durante lo studio di materiali ceramici archeologici.

In questa ottica, anche contesti delineati da una numerosità campionaria esigua, dovuta per lo più alla scarsa disponibilità di frammenti analizzabili, sono stati considerati ugualmente indicativi della variabilità del materiale e quindi utili ai fini della definizione di linee guida per il loro studio.

Nella fase di impostazione del lavoro, si è così scelto di privilegiare l'eterogeneità e la variabilità dei materiali, sia dal punto di vista cronologico e spaziale, sia dal punto di vista funzionale, in maniera tale da avere la possibilità di valutare l'affidabilità e la significatività dei metodi analitici utilizzati nella caratterizzazione dei diversi materiali ceramici. Era altresì ovvio che le medesime soluzioni analitiche potevano essere applicate allo studio sistematico della produzione ceramica di un unico contesto, situazione che avrebbe, inoltre, consentito di ricavare informazioni di maggior dettaglio certamente più utili allo studio del

singolo sito. Ciononostante, la scelta di estendere lo studio a un numero più ampio di campioni sicuramente non omogenei e non direttamente confrontabili, è stata fatta nell'ottica di oggettivizzare il significato della singola analisi, piuttosto che di mettere a punto una metodologia analitica tesa allo studio di una singola realtà.

3.1. Inquadramento geografico e cronologico

Come già accennato in precedenza, i materiali oggetto di analisi sono stati scelti in maniera tale da coprire una casistica molto diversificata. Una delle modalità per conseguire una elevata variabilità campionaria, che rispecchiasse una altrettanto elevata variabilità tecnologica, è stata quella di scegliere materiali provenienti da luoghi differenti e risalenti a epoche diverse.

Una mappa relativa alle diverse provenienze dei campioni analizzati è rappresentata in figura 3.1, mentre nella tabella 3.1 che segue è riportato l'elenco sintetico dei campioni disponibili per le analisi (per l'elenco completo si veda la Appendice 1).



Figura 3.1. Localizzazione delle provenienze dei campioni oggetto di indagine.

Indipendentemente dalla loro abbondanza, i campioni sono distribuiti lungo un arco temporale che va dalle produzioni del Neolitico fino alle più recenti

ceramiche rinascimentali. Si è tentato, così, di seguire, anche se in maniera discontinua, la lenta evoluzione della produzione ceramica nel corso dei secoli, prendendo in considerazione sia tipologie ceramiche diverse tra loro, sia reperti provenienti da differenti aree geografiche.

Nel corso del lavoro di dottorato, si è avuta l'opportunità di prendere in considerazione un primo ristretto gruppo di campioni provenienti dagli scavi archeologici dell'area sacra di Lumbini in Nepal condotti dall'Università di Durham in collaborazione con il Dr. C. Meucci, responsabile del progetto conservativo, nell'ambito del progetto UNESCO riguardante la salvaguardia e la conservazione dei monumenti archeologici di Lumbini, luogo di nascita di Buddha.

Tabella 3.1. Campioni disponibili per le analisi.

ID	Provenienza	Epoca	Tipologia	Numero
MCO	Masseria Candelaro (FG), Puglia	Neolitico	Contenitori vari (tipo olle, piatti scodelle, ecc.) di impasto grossolano e ceramica figulina	55
CFS	Capo Ferrato – Muravera (CA), Sardegna	Neolitico	n.d.	14
YOR	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Brocchette	11
SNX	Su Nuraxi – Barumini (VS), Sardegna	Età del Bronzo/età del Ferro	n.d.	2
PML	Poggio Marino – Longola (NA)	Età del Ferro	n.d.	5
MPG	Capo Boeo - Marsala, Sicilia	IV-II secolo a.C.	Ceramica a vernice nera e da cucina	6
PR	Capo Ferrato – Muravera (CA), Sardegna Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Anfore	6
A	Cala Sinzias –Castiadas, Sardegna Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Laterizi e anfore	14
CDG	Villa delle Colonnacce Castel di Guido (RM)	Tardo romana	Anfora	1
ESH, CB, CAVE	Sohag, Egitto (El Sheik Hamad, Convento Bianco, insediamento eremitico)	III-VII secolo d.C.	Contenitori tipo giare	5
MNJ	Monte Nebo, Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Contenitori tipo giare	15
AN	Relitti Arabo-Normanni, Marsala, Sicilia	XI-XII secolo	Anforette e ceramica da cucina	20
CPT1	Torre Spagnola di Cala Pira (CA)	XVI secolo	Ceramica marmorizzata	1
CAP	Capena, antica Leprignano (RM)	XIV-XIX secolo d.C.	Ceramica da mensa (maiolica e un frammento di terraglia)	42
R	Nepal	IV - II a.C.	Ceramica fine	7

3.2. Note sull'archeologia e le tipologie dei materiali

Come precedentemente accennato, i campioni disponibili coprono un intervallo temporale abbastanza vasto, cosicché la differente cronologia dei reperti disponibili per le analisi implica anche differenti tipologie di materiale prese in considerazione.

Dal punto di vista funzionale, la stragrande maggioranza dei frammenti per i quali è stato possibile risalire alla forma originaria, appartengono alla categoria dei recipienti in senso lato, siano essi contenitori per il trasporto, come le anfore da relitti, vasellame da mensa, da cucina, per l'immagazzinamento, con funzioni rituali o beni di lusso.

3.2.1. Ceramiche preistoriche e protostoriche

Sulla base della datazione, i primi reperti ceramici presi in considerazione sono risalenti al Neolitico. Essi, pur essendo manufatti molto semplici, presentano caratteristiche diversificate a partire dall'impasto, grossolano o depurato (fig. 3.2), fino in alcuni casi all'argilla figulina, e sono caratterizzati generalmente da una assenza di rivestimenti e una superficie lisciata, inornata oppure decorata con tecniche semplici, come la punzonatura o bande colorate.

Masseria Candelarò (FG)

Dallo scavo di un fossato di recinzione del villaggio Neolitico di Masseria Candelarò¹ (FG) provengono da un gruppo di cinquantacinque campioni di ceramica, estratti in base alla loro significatività da un più ampio contesto di frammenti. Essi sono pertinenti alle diverse fasi abitative del villaggio, che vanno dal Neolitico antico all'orizzonte Serra d'Alto, e coprono l'intera stratigrafia osservata nella sezione di scavo.

¹ Lo scavo è stato effettuato nel 1990 nell'ambito di un progetto di studio del Dipartimento di Scienze Storiche, Archeologiche e Antropologiche dell'Antichità dell'Università di Roma "La Sapienza".

Il sito è identificabile come uno dei numerosi villaggi trincerati del Tavoliere, sulle sponde del torrente Candelaro, le cui fasi di vita, relative alle strutture scavate, sono state datate tramite analisi di frammenti di ossa umane e fauna tra 6640 ± 95 BP e 6200 ± 95 BP (Cassano *et alii*, 2003).

I frammenti di ceramica rinvenuti durante lo scavo sono caratterizzati da una elevata frammentarietà, tuttavia attraverso analisi computerizzate delle forme e tenendo conto dei parametri dimensionali, gli archeologi hanno potuto individuare otto forme funzionali distinte (Marconi & Muntoni, 2000): piatti, scodelle, scodellone, ciotole, vasi a collo, olle, ollette e dolii.

Per quanto riguarda le classi tecnologiche, esse sono state definite sulla base delle caratteristiche degli impasti e, in generale, la ceramica a superficie brunita risulta essere quella maggiormente riscontrata nelle varie tipologie, mentre la figulina comincia ad apparire in maniera più massiccia negli strati più recenti (Marconi & Muntoni, 2000).

Capo Ferrato (CA)

Il complesso megalitico di Nuraghe Scalas (Capo Ferrato – Muravera (CA)), posto su un'altura rocciosa, è caratterizzato dalla presenza del protonuraghe che dà il nome all'area e da 43 menhir che si dispongono in gruppi e allineamenti di 3 o 4 elementi. Per la loro posizione, si suppone che tali monoliti dovessero avere una funzione legata al calendario dei cicli stagionali (Ledda, 1985).

Il fenomeno del megalitismo è diffuso in Sardegna dal Neolitico fino all'epoca nuragica: il sito in questione può essere datato sulla base dei ritrovamenti archeologici in seguito a ricognizioni di superficie. In particolare, per quanto riguarda il materiale ceramico, sono stati evidenziati frammenti attribuibili alla cultura di Ozieri, nel Neolitico finale (3200 -2800 a.C.), oltre che ceramiche di epoca nuragica e romana.

Yortan (Turchia)

Tra la fine del Neolitico e l'età del Bronzo antico, le ceramiche dello Yortan (Turchia) rappresentano esempi di ceramica proveniente da sepolture. La necropoli preistorica di Yortan (2500-2700 a.C.), nella valle di Bakir Çai (Kaikos) nella Turchia occidentale, fu scavata per la prima volta nel 1900-1901 dall'ingegnere francese Paul Gaudin, che purtroppo non ha mai documentato adeguatamente le sue scoperte, con la conseguenza che i materiali recuperati durante lo scavo furono smembrati, venduti e acquisiti in numerosissime collezioni private e museali in tutto il mondo.

La funzione d'uso delle ceramiche appartenenti alla cultura di Yortan, probabilmente connessa con usi cimiteriali di corredo, è stata oggetto di uno studio più approfondito a partire dagli anni '80 (Kiamil, 1980) ed è tuttavia ancora non del tutto chiarita.

I reperti presi in considerazione in questo lavoro sono provenienti dalla collezione privata di Mirko Ardemagni e sono stati acquisiti nel 1974 dal Museo Nazionale Preistorico Etnografico Luigi Pigorini di Roma, dove sono attualmente conservati: essi sono costituiti da piccoli recipienti, di forma variabile, la cui superficie di colore nero o rosso si presenta lucida e compatta, a volte decorata per mezzo di incisioni.

A seguito di una prima analisi tipologica si è potuto distinguere all'interno della collezione i vasi caratteristici di Yortan, da quelli provenienti da un'areale più ampio.

Barumini (VS)

Superfici lisce si ritrovano anche nei frammenti, per cui non è possibile stabilire una forma, risalenti all'età del Bronzo e del Ferro, provenienti dal sito nuragico di Su Nuraxi (Barumini), considerato il nuraghe più grande al mondo.



Figura 3.2. I campioni analizzati di epoca preistorica e protostorica.

Per quanto riguarda il nuraghe e l'agglomerato nuragico di Su Nuraxi (Lilliu & Zucca, 1993), esso risale al 1500-1300 a.C. ed è stato abitato fino all'epoca punico - romana (V secolo a.C. – III secolo d.C.). Il nuraghe è costruito in massi poliedrici di

roccia basaltica, presenta un mastio e un bastione quadrilobato, con quattro torri laterali. Nel lato nord-est sud-est si estende invece il villaggio nuragico composto di piccole capanne circolari.

Tra i materiali reperti nel sito si annoverano macine e pestelli litici, soprattutto in basalto, armi e oggetti metallici in bronzo, ma soprattutto ceramiche d'impasto di colore nero o bruno rossastro, con superfici lisciate e lucidate.

Le ceramiche prese in considerazione in questo lavoro sembrerebbero risalire alle fasi di vita più antiche del sito (1300 a.C. – VIII a.C.).

Longola di Poggiomarino (NA)

Il sito protostorico di Longola di Poggiomarino (NA), lungo il fiume Sarno, è stato scoperto accidentalmente nel 2000 durante gli scavi effettuati per i lavori di costruzione di un depuratore. L'insediamento palafitticolo, costruito su isolette ricavate da canali artificiali, fu frequentato dalla media età del Bronzo fino al VI secolo a.C. (Cicirelli & Albore Livadie, 2008) e si è conservato completamente immerso nell'acqua di falda.

I frammenti ceramici provenienti da Longola di Poggiomarino, qui presi in esame, sono stati rinvenuti durante il microscavo di un canestro recuperato in pane dal sito, conservatosi proprio grazie alle peculiari condizioni di giacitura anaerobica. A causa del particolare contesto di ritrovamento, i campioni oggetto di studio sono frammenti di piccolissime dimensioni, per cui non è stato possibile stabilire l'appartenenza ad una forma particolare. La superficie si presenta liscia e di colore molto scuro, tendente al nero, come visibile nella figura 3.2.

3.2.2. Ceramiche del periodo classico

Al periodo compreso tra il IV secolo a.C. e il I secolo d.C. risalgono invece il gruppo di ceramiche qui definite "classiche", connesse con le fasi repubblicane e imperiali della storia romana.

Capo Boeo (Marsala)

Al periodo compreso tra il IV e il II secolo a.C. risalgono i frammenti di ceramica rinvenuti nei pressi dell'area archeologica di Capo Boeo - Marsala. In quest'area sorgeva un'antica città punica, Lilibeo, fondata dai Moziesi scampati all'assedio di Dionisio di Siracusa (397 a.C.) e dai Cartaginesi, e poi conquistata dai Romani in seguito alla Battaglia delle Egadi (241 a.C.), che pose fine alla prima guerra punica. La ceramica proveniente da questa area è stata recuperata da un sito prospiciente la costa ed è prevalentemente composta da ceramica da cucina (tegami) e frammenti di coppe e piatti a vernice nera (fig. 3.3).

Quest'ultima tipologia di ceramica, caratterizzata dalla presenza di un rivestimento argilloso molto fine di colore nero, deriva direttamente dalla più raffinata ceramica attica che, dalla Grecia, si diffonde nel Mediterraneo e in particolare in Italia intorno al IV secolo a.C. per scomparire gradualmente nel I a.C., sostituita dalla cosiddetta ceramica sigillata o aretina.

Centri produttivi di particolare importanza, durante il III secolo a.C., sono localizzati in Campania (Capua e Teano) e nell'area etrusco-laziale: in particolare, alla zona di Roma sembrerebbe attribuita la produzione dell'officina delle *petites estampilles*, caratterizzata dalla presenza di piccoli stampigli e di forme semplici, come la ciotola. A partire dalla fine del III secolo a.C. (nel periodo delle guerre puniche) si assiste invece alla fine delle precedenti produzioni più raffinate e al rapido diffondersi di produzioni maggiormente standardizzate come la Campana A, prodotta a Napoli, la Campana B, prodotta a partire dal I secolo a.C. e localizzabile in Etruria, e la Campana C della zona di Siracusa, databile tra 150 e il 50 a.C. circa (Guerrini & Mancini, 2007).

Relitto di Punta Romana presso Capo Ferrato (CA)

Sempre databili tra il IV ed il II secolo a.C. sono i frammenti di anfore greco-italiche (fig. 3.3) rinvenute nel relitto di Punta Romana (Sardegna).



Figura 3.3. I campioni di ceramica classica e del periodo di transizione analizzati.

Questo tipo di anfora si configura praticamente come il primo contenitore romano da trasporto e può essere considerato un indicatore della situazione economica

nell'Italia centro-meridionale tra il IV ed II secolo a. C. (Olcese, 2007). Una visione d'insieme delle problematiche legate a questa tipologia di materiale è fornita da G. Olcese (2004), tuttavia ancora oggetto di discussione è la localizzazione delle aree di origine di questi materiali: alcuni autori ritengono che le prime anfore di questo tipo siano state prodotte in Grecia (Will, 1982) e poi diffuse nell'Italia meridionale, altri che siano un prodotto della Magna Grecia. Ad ogni modo, allo stato attuale, sono state localizzate le fornaci di Ischia, della baia di Napoli, e in generale della Campania, nonché quelle pertinenti alla Sicilia e alla Magna Grecia.

Lo studio di questi particolari contenitori risale già agli anni '50 del secolo scorso, quando Fernand Benoit descrive per la prima volta con l'appellativo "greco-italiche" un gruppo di 400 anfore trovate in un sito subacqueo nella zona di Marsiglia (Will, 1982). È proprio, infatti, con l'evoluzione dell'archeologia subacquea che si punta l'attenzione sullo studio delle greco-italiche, ma anche dei materiali anforici in generale, rinvenuti sempre più spesso nei carichi dei relitti.

Relitto delle Antefisse

Appartenenti a questa tipologia di materiali, nel presente lavoro vengono presi in considerazione altri frammenti ceramici, databili all'epoca romana, che provengono dal relitto delle Antefisse (Sardegna): tra i materiali recuperati e oggetto di studio si annoverano resti di materiale fittile, quali antefisse, coppi ed embrici, e di anfore, tra cui frammenti di Dressel 21.

Embrici e coppi sembrerebbero costituire la parte più importante del carico, forse destinata alla costruzione di un tetto di un edificio: parte degli embrici presenta inoltre una decorazione ad antefissa, da cui prende il nome il relitto (Salvi, 1994).

I laterizi non presentano bolli, quindi la datazione del relitto è stata supposta sulla base dei ritrovamenti anforici compresi nel suo carico, in particolare quello di anfore Dressel 21.

Questa tipologia di anfore, databile tra il I e il III secolo d.C. è stata per lungo tempo ritenuta atta al trasporto di frutta in Lazio e Campania, ma nuovi studi propongono una differente area di produzione e una funzione connessa col trasporto di pesce presumibilmente salato, come il tonno (Botte, 2009a; Botte, 2009b).

Sempre dallo stesso relitto provengono inoltre resti di pentolame in ceramica, nonché di altre tipologie anforiche, identificabili come Pascual 1 e Peacock & Williams 66², entrambe databili intorno al I secolo d.C., anno in cui si attesta con buona probabilità la datazione del relitto.

I centri produttivi della Pascual 1 sembrerebbero localizzati in Spagna (Miró, 1988; Revilla, 1993; 1995), nella costa Catalana nord-orientale, e in Francia (Laubenheimer, 1989; Meffre & Meffre, 1992): queste anfore si sarebbero poi diffuse in tutto il Mediterraneo grazie alla loro funzione di trasporto, probabilmente di vino, dal momento che questo era uno dei prodotti più famosi dell' *Hispania Tarraconensis* (Tchernia, 1986).

Per quanto riguarda i frammenti di anfora Peacock & Williams 66, la cui identificazione rimane ancora incerta, questa tipologia di contenitore sarebbe ascrivibile a una produzione di Beirut o dell'area nord palestinese, poi diffusa in ritrovamenti lungo tutto il Mediterraneo.

Villa delle Colonnacce di Castel di Guido (RM)

La villa romana delle Colonnacce presso Castel di Guido (RM) è databile tra il II e il III secolo d.C. ed ospitava, oltre all'area residenziale imperiale, anche due ambienti per la lavorazione del vino e dell'olio.

Scavata soltanto in parte nel secolo scorso e famosa soprattutto per le pitture murali, oggi conservate presso il Museo Nazionale Romano di Palazzo Massimo

² Per il riconoscimento delle tipologie ceramiche delle anfore si veda *Roman Amphorae: a digital resource*, University of Southampton, 2005.

http://archaeologydataservice.ac.uk/archives/view/amphora_ahrb_2005/index.cfm

(Roma), attualmente la villa è oggetto di nuovi scavi da parte del Gruppo Archeologico Romano.

Dalla campagna di scavo 2014-2015 proviene un frammento di quella che sembrerebbe un'anforetta di origine orientale contenente al suo interno uno spesso residuo di colore nero, che sarà indagato nel presente lavoro al fine di identificarne la natura.

3.2.3. Ceramiche del periodo di transizione (IV - VIII secolo)

A questo periodo, tra le ceramiche prese in considerazione in questo lavoro, appartengono quelle prodotte in Egitto e in Giordania: queste ceramiche possono definirsi "di transizione" in quanto in esse è possibile ravvisare un mutamento nelle produzioni locali, in parte condizionato anche dalla dominazione romana subita da questi territori. Da qui si svilupperanno poi le produzioni islamiche, che in parte influenzeranno l'evolversi della tecnologia ceramica nel Mediterraneo.

Ceramica copta da Sohag (Egitto)

Dall'area di Sohag, in Egitto, provengono frammenti di ceramica di epoca copta relativi alle aree di scavo del Convento Bianco e del villaggio di Nag El-Sheikh Hamad, l'antico sito di Athribis. In particolare, la ceramica copta è prodotta in Egitto dal periodo tardo romano fino a quello islamico, quindi orientativamente dal III secolo d.C. al VII d.C., e informazioni sul materiale sono fornite da Ballet (1991). La tecnica di produzione può in un certo senso essere considerata in linea con la tradizione greco-romana, tanto che non si nota una marcata differenza stilistica tra di esse. Una parte della produzione ceramica di epoca copta mostra, infatti, di essere influenzata dalla tradizione romana, in particolare in riferimento alle decorazioni ottenute tramite incisione o stampo, a riprendere il modello della sigillata romana. Al contrario, la presenza di decorazioni dipinte distingue la ceramica copta dalle imitazioni tardo romane, sebbene esse possano considerarsi contemporanee. Una grande varietà di forme ceramiche può presentare una

decorazione dipinta, che va dai più elaborati motivi floreali fino a bande colorate realizzate velocemente su manufatti di uso quotidiano. I frammenti oggetto di studio sono caratterizzati proprio da questa tipologia di decorazione.

Monte Nebo (Giordania)

Sempre decorazioni dipinte caratterizzano la ceramica proveniente da Monte Nebo (Giordania) che è databile principalmente al periodo del califfato Omayyade (661-750 d.C.), quindi tra l'epoca bizantina e quella del califfato Abbaside (750-1258 d.C.). Tra le tipologie ceramiche analizzate, si annoverano frammenti di ceramica dipinta in bianco, in rosso (fig. 3.3), in bruno e di ceramica incisa, aventi forme principalmente riconducibili a giare.

3.2.4. Ceramiche medievali e rinascimentali

Il periodo medievale può dirsi caratterizzato da numerosi influssi islamici nella cultura europea. I principali centri di contatto furono la Spagna e la Sicilia, dove in particolare si sviluppò grazie prima alla conquista islamica nel 965 e poi alla riconquista da parte dei Normanni nel 1091, una cultura arabo-normanna. E' proprio grazie agli influssi arabi che iniziarono a pervenire in Europa e, in particolar modo in Italia, che le tecnologie di produzione ceramica iniziarono la loro mutazione verso i prodotti tipici che hanno caratterizzato il periodo Medievale e Rinascimentale.

In questa sezione, le produzioni arabo-normanne provenienti da relitti saranno prese in considerazione insieme a terrecotte dipinte sottovetrina e ai materiali ceramici tipici del periodo rinascimentale, le maioliche.

Relitti arabo-normanni di Marsala

Dai due relitti arabo-normanni di Lido Signorino (Marsala) provengono ceramiche di produzioni definite siculo-normanne e islamiche (Ferroni & Meucci, 1996). La datazione dei relitti, scoperti e scavati negli anni '80, è stata effettuata sulla base dei materiali rinvenuti all'interno del loro carico ed è fatta risalire al XI-XII secolo.

Essi si collocano quindi durante la dominazione normanna della Sicilia, periodo in cui gli scambi commerciali, forse diminuiti in seguito della conquista araba, probabilmente tornano nuovamente a svilupparsi. Il relitto A è caratterizzato principalmente dalla presenza di anforette, circa 180, appartenenti alla classe definita “*a cannelures*”, in cui il corpo dei vasi è segnato da scanalature parallele lasciate dalla lavorazione al tornio e il impasto si presenta di colore rossastro con piccoli inclusi bianchi e neri. Il relitto B presenta invece contenitori per la preparazione, la cottura e la conservazione dei cibi, nonché vasellame da mensa, alcuni dei quali di manifattura o tipologia islamica.

Torre spagnola di Cala Pira (CA)

La torre si trova sulla fascia costiera di Castiadas (CA) e fa parte della serie di torri costiere della Sardegna, aventi funzione di avvistamento e difensiva, costruite per volere del re Filippo II di Spagna nel XVI secolo.

Da questo contesto proviene un unico frammento di ceramica marmorizzata bianca e rossa, mostrata nella figura 3.4. Questa tipologia di ceramica è considerata come un'espressione dell'arte barocca della Controriforma ed è databile tra il 1550 e il 1650 (Moore Valeri, 2013). Essa era prodotta in Toscana ad imitazione del marmo e tra i centri produttivi più importanti si annovera non soltanto Pisa, ma anche Empoli, in particolare la frazione di Pontorme.

Leprignano, odierna Capena (RM)

Materiali risalenti al XVI secolo o ai secoli precedenti provengono anche dal butto del Palazzo dei Monaci di Leprignano, l'odierna cittadina di Capena (RM). Si tratta di frammenti di maiolica principalmente databili tra il XIV e il XVII secolo, finora mai indagati dal punto di vista scientifico e peraltro poco studiati anche per quanto concerne la loro analisi tipologica, eccezione fatta per il contributo di G. Bocconi e G. Messineo del 1995.



Figura 3.4. I campioni analizzati di epoca rinascimentale e moderna.

Per quanto riguarda l'identificazione delle tipologie e la classificazione della maiolica nell'area romano-laziale, un contributo fondamentale in ambito archeologico è stato dato dallo studio delle stratigrafie rinvenute presso la *Crypta Balbi*. In particolare, M. Ricci e L. Vendittelli (2010, 2013, 2014) descrivono le varie

classi ceramiche tipiche della produzione romana, nonché i materiali di importazione, in un arco cronologico dal Medioevo all'Ottocento.

La prima classe ceramica caratterizzata dalla presenza di uno smalto stannifero attestata in area romana e laziale è quella delle *Maioliche Laziali*, la cui prima fase di produzione è collocabile nella prima metà del XIII secolo ed è caratterizzata dalla iniziale prevalenza di forme chiuse, decorate in verde e bruno, e solo in alcuni casi associati al giallo.

Questa produzione cessa con l'avvio della manifattura della *Maiolica Arcaica*, che compare a Roma nella seconda metà del XIII secolo, contemporaneamente alla fase più tarda della *Maioliche Laziali*, e appare dominante tra il XIV secolo e la prima metà del XV. Questo tipo di ceramica nasce come imitazione dei prodotti islamici e inizia a essere prodotta in Italia centro-settentrionale e più in particolare a Pisa, nella prima metà del XIII secolo, mentre si diffonde più tardi in Emilia Romagna e nel resto della Toscana. Questa classe è sempre caratterizzata da un rivestimento stannifero e decorata in bruno e verde; i colori sono comunemente utilizzati per realizzare motivi astratti e vegetali, e più raramente decorazioni zoomorfe o antropomorfe. In area romana, sin dalla prima fase di produzione, al posto del verde inizia a essere usato il blu o l'azzurro, il cui impiego, inizialmente limitato, si diffonde largamente nelle fasi successive (Ricci & Vendittelli, 2010).

Nella prima metà del XV secolo inizia la produzione della cosiddetta *Maiolica Rinascimentale*, e in area romana si diffondono alcuni prodotti tipici, quali i boccali con decoro racchiuso da una cornice a scaletta blu e i piatti con piede ad anello e decorazione a monticelli. A partire dalla fine del 1400 ai prodotti tipicamente romani, iniziano ad accostarsi una serie di produzioni che mostrano somiglianza con quelle di area umbro-toscana, ma che contemporaneamente ne differiscono per dettagli nella cromia. A partire dagli anni trenta del 1500 il panorama romano sembra mutare e le botteghe iniziano a produrre materiali di qualità medio-bassa.

Nei contesti romani, quali la Crypta Balbi o San Francesco a Ripa, si può inoltre riscontrare che in questo periodo la produzione romana doveva coprire praticamente l'intero fabbisogno di forme chiuse, mentre per le forme aperte è attestata la presenza di materiali importati principalmente dalla Toscana, dall'Umbria e la Liguria. Verso la fine del Cinquecento, forse a causa di un mutamento di gusto, si affermano invece sempre più le produzioni in stile compendiario e quelle bianche, nelle quali la decorazione è limitata ed essenziale oppure del tutto assente (Ricci & Vendittelli, 2013).

La maiolica rimane protagonista indiscussa anche nel Seicento e fino alla metà del Settecento, e alle produzioni romane si affiancano in questi anni numerose importazioni soprattutto dalla regione ligure (Ricci & Vendittelli, 2014). A partire però dalla metà del XVIII secolo cominciano ad apparire e a diffondersi materiali differenti come le terraglie e le porcellane, spesso importate dall'Inghilterra, che influenzeranno l'evoluzione delle produzioni ceramiche locali fino ai giorni nostri. Questa classificazione tipologica pertinente ai materiali di area romana, è riscontrabile anche nelle ceramiche provenienti dal butto del borgo capenate, dove l'utilizzo dei manufatti ceramici era certamente influenzato dalla vicinanza con Roma e dai continui scambi del centro monastico benedettino facente capo al Palazzo dei Monaci con l'abbazia di San Paolo Fuori le Mura a Roma. In particolare, i materiali oggetto di studio sono ascrivibili principalmente alle produzioni romane e laziali di Maiolica Arcaica (XIII-XV secolo) e Maiolica Rinascimentale (XV-XVII secolo), ma comprendono anche materiali di importazione provenienti da centri produttivi importanti, come Montelupo Fiorentino, e un frammento di lustro ispano-moresco (fig. 3.4).

Questi frammenti ceramici offrono quindi una testimonianza, lungo un arco temporale abbastanza ampio, della vita e degli scambi commerciali dell'antico centro monastico e del borgo di Leprignano.

3.2.5. Ceramiche moderne

Per quanto riguarda le ceramiche moderne, sono compresi nel presente lavoro soltanto frammenti sporadici provenienti ancora una volta dal butto del Palazzo dei Monaci di Leprignano. Si tratta di un frammento di maiolica ligure del XVIII secolo, con la caratteristica decorazione a “prezzemolo e uccelli” tipica del territorio di Albissola, e di un frammento di terraglia decorata con tulle meccanico (fig. 3.4), produzione tipica di Civita Castellana (VT), databile al XIX secolo.

Per il loro contesto di rinvenimento, questi campioni saranno presi in considerazione insieme agli altri frammenti aventi la medesima provenienza.

3.2.6. Ceramiche classiche dal Nepal

I campioni analizzati fanno parte di un primo gruppo rappresentativo delle tipologie ceramiche individuate e delle tecniche di decorazione tipiche delle culture indigene dal IV al II secolo a.C. che erano insediate nell'area di Lumbini attorno a quello che era il primo nucleo del tempio eretto sul luogo di nascita del Buddha (Coningham & Acharya, 2011).

Si tratta di un'area del tutto estranea a quella mediterranea, ma che è stata presa in considerazione sia per avviare uno studio sistematico dei materiali ceramici rinvenuti negli scavi anche di altri siti inquadrati nello stesso arco cronologico (scavi e attività conservative che fanno parte della seconda fase di progetto, attualmente rallentata nel suo svolgimento dal recente terremoto), sia per avere un riscontro della efficacia interpretativa delle linee guida definite su materiali la cui composizione e tecnologia di produzione differiscono grandemente da quelle delle produzioni mediterranee.

Tali campioni sono caratteristici, infatti, delle produzioni nepalesi e indiane più antiche: in particolare, la ceramica con decorazione impressa a corda può essere databile a un periodo precedente il 400 a.C. (Coningham *et al.*, 2013), mentre la ceramica con rivestimento nero, meglio nota come *Northern Black Polished Ware*, è

associata al periodo della dinastia Maurya, generalmente compreso tra il 400 e il 200 a.C. (Coningham e Acharya, 2011).

Bibliografia

- Ballet, P. (1991). Ceramic, Coptic, in *The Coptic Encyclopedia*, II, New York, 1991, pp. 480-504.
- Bocconi, G. & Messineo G., (1995). Ceramiche dalla Rocca di Leprignano, in De Minicis, E. (a cura di), *Le ceramiche di Roma e del Lazio in età medievale e moderna II, Atti del II Convegno di Studi (Roma, 6-7 maggio 1994)*, Roma, pp.59-65.
- Botte, E. (2009a). The amphoras Dressel 21 and trade of the sicilian salted fish in the Early Empire, in Malfitana, D. et alii, *Roman Sicily Project : ceramics and trade. A multidisciplinary approach to the study of material culture assemblages. First overview: the transport amphorae evidence*, *Facta. A Journal of Roman material culture studies*, 2, 2008 (2009), 127-192 (159-170).
- Botte, E. (2009b). Le Dressel 21-22: anfore da pesce tirreniche dell'Alto Impero", Pesavento, S., Carre, M.-B., (eds), *Olio e pesce in epoca romana: produzione e commercio nelle regioni dell'Alto Adriatico. Atti del convegno internazionale di Padova (16 feb. 2007)*, Antenore Quaderni 15, Edizioni Quasar, Rome, 2009, 149-171.
- Cassano, S. M., Manfredini, A., Carboni, G., Marconi, N., Muntoni, I. M., (2003). Il villaggio neolitico di Masseria Candellaro (FG): una premessa archeologica, in *Le comunità della preistoria italiana : Studi e ricerche sul neolitico e le età dei metalli. Castello di Lipari, Chiesa di S. Caterina, 2-7 giugno 2000. In memoria di Luigi Bernabò Brea*, Firenze : Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, pp. 813-817-
- Cicirelli, C., Albore Livadie, C., (2008). Stato delle ricerche a Longola di Poggiomarino: quadro insediamentale e problematiche, in P.G. Guzzo – M.P. Guidobaldi (a cura di), *Nuove ricerche archeologiche nell'area vesuviana (scavi 2003-2006), Atti del Convegno Internazionale, Roma 1-3 febbraio 2007*, Roma: 473-487.
- Cunningham, R. A. E., Acharya, K. P., Strickland, K. M., Davis, C. E., Manuel, M. J., Simpson, I. A., ... & Sanderson, D. C. W. (2013). The earliest Buddhist shrine: excavating the birthplace of the Buddha, Lumbini (Nepal). *Antiquity*, 87(338), 1104-1123.
- Cunningham, R., & Acharya, K. P. (2011). *Identifying, evaluating and interpreting the physical signature of Lumbini for presentation, management and long-term protection*. Report of the first season of field operations, UNESCO.
- Ferroni, A.M., & Meucci, C. (1996). I due relitti arabo-normanni di Marsala, in *Bollettino di Archeologia Subacquea*, 1-2, pp. 282-350.
- Guerrini, C., & Mancini, L. (2007). *La ceramica di età romana*. by Università di Siena Dipartimento di Archaeologia e Storia delle Arti. Firenze.

- Kiamil, T. (1980). *The Yortan culture within the early Bronze Age of Western Anatolia*. Doctoral thesis, University of London.
- Laubenheimer, F. (1989) Les amphores gauloises sous l'Empire. Recherches nouvelles sur leur production et leur chronologie, in *Amphores romaines et histoire économique: dix ans de recherche. Actes du colloque de Sienne (22-24 mai 1986)*. Collection de l'École Française de Rome. 114: 105-138.
- Ledda, R. (1985). *Monumenti megalitici della Sardegna sudorientale. Censimento archeologico nel territorio del comune di Muravera, Quartu Sant'Elena, ESA*, pp. 198-205.
- Lilliu, G., Zucca, R. (1993). *Su Nuraxi di Barumini. Sardegna archeologica. Guide e itinerari*. Carlo Delfino Editore, Sassari.
- Marconi, N., Muntoni, I. M. (2000). La sequenza ceramica nel sito di Masseria Candelarò (Foggia): analisi quantitativa delle forme in relazione alle strutture dell'abitato, in *La neolitizzazione tra Oriente e Occidente : atti del Convegno di studi, Udine, 23-24 aprile 1999*, Udine : Edizioni del Museo friulano di storia naturale, pp. 451-473.
- Meffre, J.C. & Meffre, P. (1992), *L'atelier augustéen d'amphores et de céramiques de Ste-Cécile-les-Vignes. Les amphores en Gaule: Production et circulation*: 25-35
- Miró, J. (1988), *La producción de ánforas romanas en Catalunya*. Oxford: Archaeopress , *British Archaeological Reports International Series*.
- Moore Valeri, A. (2013). Marbleized pottery in Tuscany (1550-1650), in *Medieval Ceramics*, vol. 32, pp. 10-28.
- Olcese, G. (2004). Anfore Greco-Italiche antiche: alcune osservazioni sull'origine e sulla circolazione alla luce di recenti ricerche archeologiche e archeometriche, in *Metodi e approcci archeologici: l'industria e il commercio nell'Italia antica*, BAR International Series 1262, 2004, pp. 173-192.
- Olcese, G. (2007). The production and circulation of Greco-Italic amphorae of Campania (Ischia/Bay of Naples). The data of the archaeological and archaeometric research, *SKYLLIS, Zeitschrift für Unterwasserarchäologie*, 7. Jahrgang 2005/06 Heft 1-2. In Poseidons Reich. Frankfurt am Main. 17.-19. Februar 2006, pp. 60-75. ISBN/ISSN: 1436-3372. ERLANGEN: DEGUWA (GERMANY), 2007.
- Revilla, V. (1993) Producción cerámica y economía rural en el bajo Ebro. El alfar romano de l'Aumedina, Tivissa, (Tarragona). Barcelona, *Col·leció Instrumenta*.
- Ricci, M., Vendittelli, L., (2010). Museo Nazionale Romano - Crypta Balbi ceramiche medievali e moderne. *Ceramiche medievali e del primo rinascimento (1000 – 1530)*, Roma.
- Ricci, M., Vendittelli, L., (2013). Museo Nazionale romano - Crypta Balbi. *Ceramiche medievali e moderne. Il Cinquecento (1530-1610)*, Roma.
- Ricci, M., Vendittelli, L., (2014). Museo Nazionale romano - Crypta Balbi. *Ceramiche medievali e moderne. Dal Seicento all'Ottocento (1610-1850)*, Roma.

- Salvi, D., (1994). Antefisse fittili da un relitto nelle acque di Cala Sinzias, Castiadas, in *Quaderni della Soprintendenza Archeologica di Cagliari e Oristano*, 11, 1994, pp. 263-271.
- Tchernia, A. (1986). *Le vin de l'Italie romaine*. Rome: École Française de Rome.
- Will, E. L. (1982). Greco-italic amphoras, in *Hesperia*, 51, n. 3, 1982, pp. 338-356.

Capitolo 4

Metodologie analitiche

Come già riscontrato in letteratura, le tecniche analitiche che attualmente trovano impiego per la caratterizzazione e lo studio della ceramica antica sono molteplici.

Dopo un attento esame della bibliografia in merito a questo argomento (cfr. capitolo 1), sono state prese in considerazione le metodiche che più rispondevano ai requisiti necessari per affrontare le problematiche connesse coi reperti da analizzare, in modo tale da poterne testare le potenzialità rispetto alle diverse tipologie di materiale ceramico.

Oltre alla scelta di metodologie analitiche ben attestate in campo archeometrico, è stato inoltre preso in considerazione e sottoposto a verifica sperimentale l'utilizzo di metodologie alternative e innovative, come l'analisi di immagine e le tecniche di diagnostica fotografica, con particolare riferimento alla riflettografia infrarossa in falso colore nella sua applicazione allo studio dei rivestimenti vetrosi dipinti.

La scelta delle diverse tecniche di analisi per ogni caso in studio è stata effettuata innanzitutto sulla base della possibilità di eseguire prelievi e della disponibilità di

campione, ma anche in funzione delle informazioni che si volevano ottenere, oltre che alle potenzialità e alla possibilità di utilizzo delle singole metodiche¹.

4.1. Osservazione macroscopica

Tutti i campioni e i manufatti oggetto di analisi sono stati preliminarmente sottoposti a una attenta osservazione macroscopica, con l'ausilio di uno stereomicroscopio. Tale procedura ha permesso di definire lo stato di conservazione dei reperti, identificare la presenza di eventuali fenomeni di degrado e/o segni di lavorazione, nonché di fornire una prima descrizione relativa all'impasto. In particolare, le proprietà del corpo ceramico sono state specificate sulla base delle raccomandazioni fornite dal documento NORMAL 15/84, facendo riferimento alle caratteristiche di colore, omogeneità o disomogeneità della massa di fondo, alla dimensione e all'aspetto dei grani costituenti lo scheletro e alla natura di eventuali rivestimenti.

4.2. Colorimetria

La determinazione del colore di un impasto ceramico può fornire utili informazioni per quanto riguarda la sua composizione e le condizioni di cottura cui è stato sottoposto, quali ad esempio quelle connesse con l'atmosfera ossidante o riducente.

In ambito archeologico, il metodo più diffuso per avere una stima quanto più possibile oggettiva è l'utilizzo di carte del colore per effettuare comparazioni tra il colore del corpo ceramico e quello di standard codificati. A questo proposito, le carte del colore maggiormente utilizzate sono quelle di Munsell, dette *Soil Color Charts*, un *Book of Color* molto ristretto, dalle tinte opache, indirizzato alla

¹ Volutamente non sono state prese in considerazione tecniche analitiche per la determinazione della composizione chimica in tracce, come l'XRF, l'ICP-MS o la NAA, essendo esse già ben affermate e in molti casi insostituibili nell'ambito degli studi di provenienza. Inoltre nei casi in studio non è stato possibile accedere a materiali di cava per effettuare confronti composizionali.

determinazione del colore dei suoli. Il sistema di Munsell standardizza i colori descrivendoli attraverso tre variabili (tinta, luminosità e saturazione) all'interno di uno spazio tridimensionale cilindrico. Nel caso delle *Soil Color Charts*, attraverso dieci tavole sono codificati 322 colori che vanno dal grigio, al rosso (R), al giallo-rosso (YR) e al giallo (Y): un esempio è mostrato in figura 4.1, dove sono visibili gli occhielli utilizzabili per il confronto.

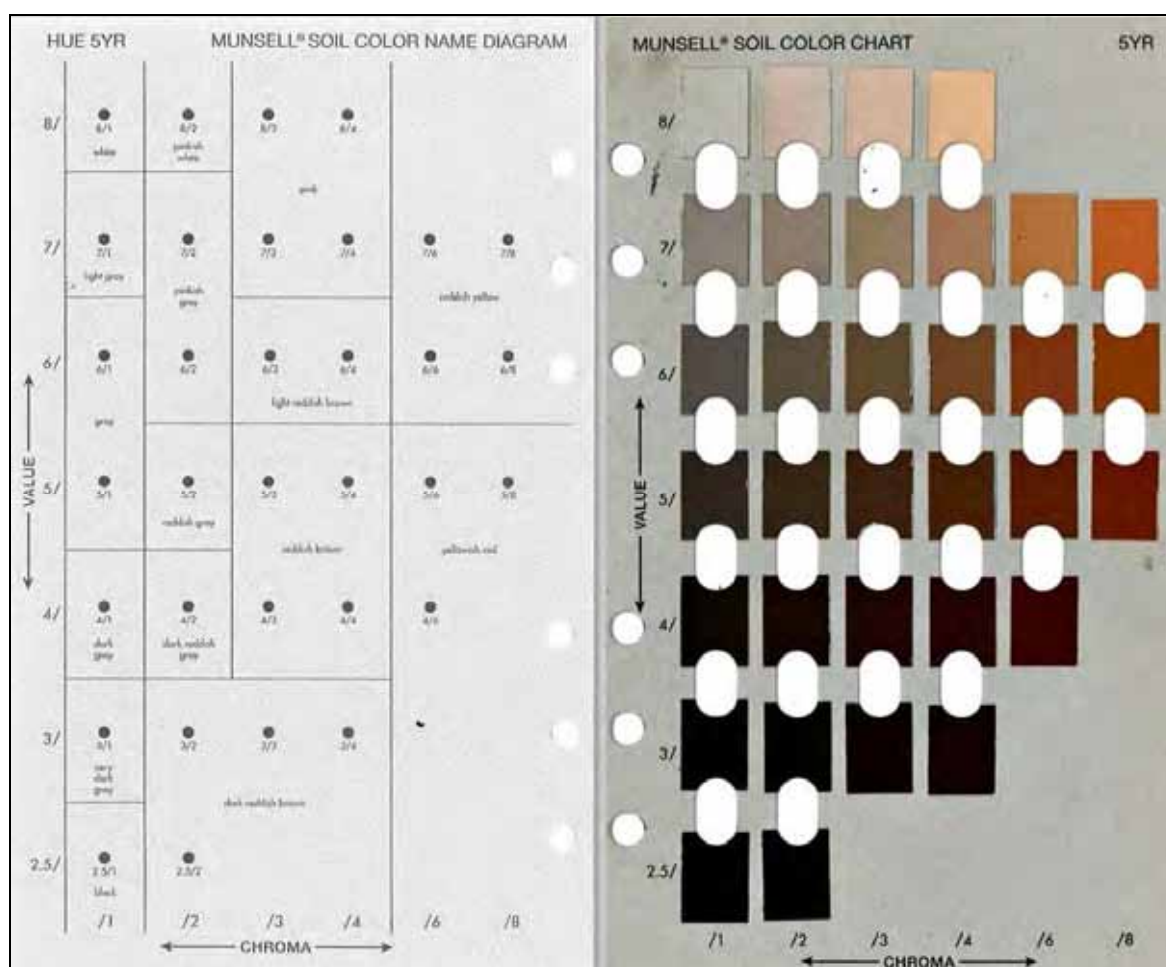


Figura 4.1. Tavola dal Munsell Soil Color Charts.

Tuttavia, come sottolineato anche dalla stessa N. Cuomo di Caprio (2007), l'utilizzo di tali tavole presenta delle limitazioni, prima fra tutti la difficoltà di sostituire una proprietà dell'impasto complessa come il colore con un codice alfanumerico, essendo molto raro riscontrare una somiglianza perfetta con gli standard disponibili. Inoltre, l'operazione di confronto è arbitraria e influenzabile

da numerosi fattori, tra cui l'illuminazione dell'ambiente in cui viene effettuato il confronto, la sensibilità dell'operatore, nonché l'inevitabile degrado che può colpire il materiale cartaceo influenzandone l'affidabilità.

Al fine di evitare queste problematiche e di avere dati numerici accurati, univoci per ogni campione e processabili statisticamente, nel lavoro di dottorato sono state effettuate analisi colorimetriche mediante un colorimetro Minolta CR-200 sul materiale ridotto in polvere². Il risultato per ogni campione è stato calcolato su una media di 5 misurazioni, in maniera tale da ottenere una terna di valori $L^*a^*b^*$ nello spazio CIE Lab che fosse rappresentativa del colore medio dell'impasto ceramico. Le misure sono state effettuate seguendo le indicazioni del NORMAL 43/93.

4.3. Allestimento di sezioni sottili e analisi petrografica

Nei casi in cui è stato possibile asportare una quantità di materiale sufficiente dai frammenti in analisi, sono stati prelevati dei piccoli campioni al fine di sottoporli ad inglobamento in resina per l'allestimento di sezioni lucide e sottili secondo le indicazioni fornite dal NORMAL 14/83.

La resina utilizzata per questo scopo è una resina epossidica bicomponente, adatta all'allestimento di sezioni sottili per via del suo indice di rifrazione. Dopo le operazioni di taglio e levigatura, sono state così ottenute sezioni sottili trasversali dello spessore di circa 30 μm . Dove possibile identificare la direzione di lavorazione dei manufatti, il taglio della sezione è stato effettuato perpendicolarmente a tale direzione, al fine di ricavare il maggior numero di informazioni riguardanti i metodi di formatura dalla lettura delle sezioni sottili.

L'analisi petrografica è stata eseguita attraverso un microscopio polarizzatore *Leitz* dotato di 5 obiettivi (4 \times , 10 \times , 20 \times , 40 \times e 50 \times), lamina compensatrice e lente di Bertrand. Le riprese fotografiche sono state effettuate attraverso una fotocamera Olympus E-PL3 con risoluzione di 10 Mpx.

² Una procedura basata sulla misurazione del colore del materiale ridotto in polvere è stata peraltro riscontrata precedentemente in letteratura (si veda Mirti & Davit, 2004).

Le sezioni sottili sono state descritte seguendo principalmente il metodo proposto da Quinn (2013), che può essere considerato una modificazione più funzionale di quello ben più diffuso proposto da Whitbread³ (1995). Nel nostro caso, sono quindi state considerate le informazioni riguardanti la matrice argillosa, gli inclusi e i vuoti, integrando il sistema descrittivo di Quinn dove necessario con informazioni aggiuntive, per esempio in riferimento alla presenza e alla natura dei rivestimenti oppure di deposizioni secondarie, quali calcite o depositi terrigeni.

Nei casi in cui non è stato possibile asportare frammenti di materiale ceramico, in particolare nel caso di oggetti integri, sono state prelevate piccole quantità di polveri in zone nascoste dei manufatti o in corrispondenza di lacune superficiali.

Pur essendo consapevoli della limitatezza delle informazioni ottenibili, i grani cristallini sono stati esaminati attraverso preparati in schiacciato, secondo la metodologia descritta nel documento DIMOS (1978).

4.4. Analisi granulometrica e di porosità mediante analisi di immagine

Le immagini provenienti dall'osservazione al microscopio petrografico sono state elaborate attraverso software specifici, quali *ImageJ* e *JMicroVision* (Roduit, 2012).

Le immagini utilizzate sono state realizzate con fotocamera Olympus E-PL3 con risoluzione di 10 Mpx e mediante un obiettivo 4× (ingrandimento totale 40×) a polarizzatori incrociati, dove necessario con lamina compensatrice inserita, mentre la calibrazione spaziale è stata effettuata per mezzo di un vetrino micrometrico con risoluzione pari a 0,01 mm.

Attraverso la funzione *threshold* è stato possibile estrarre dall'immagine, attraverso una selezione mirata a particolari zone di colore, le aree occupate da porosità o granuli di smagrange, ottenendo immagini binarie in bianco e nero più semplici da processare. Quindi grazie alla funzione dedicata di estrazione oggetti e la

³ In particolare, nello schema di descrizione proposto da Whitbread si considerano i dati relativi alla microstruttura del corpo ceramico, alla pasta di fondo e alle inclusioni.

successiva elaborazione dei dati è stato possibile calcolare la percentuale di porosità e la distribuzione granulometrica dello scheletro.

Attraverso l'analisi di immagine si è cercato quindi di ricavare informazioni altrimenti ottenibili mediante tecniche distruttive, come ad esempio la porosimetria a mercurio nel caso dell'analisi di porosità. Per quanto riguarda l'analisi granulometrica, questa metodologia permette di ottenere informazioni abbastanza affidabili in maniera non distruttiva, senza dover disgregare il campione per effettuare setacciature. Attraverso l'elaborazione delle immagini acquisite durante l'analisi petrografica è stato quindi possibile definire delle curve granulometriche, nonché ricavare la distribuzione delle frequenze delle dimensioni degli inclusi, facendo anche riferimento alla normativa ASTM (2006; 2007).

4.5. Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS)

La microscopia elettronica scansione accoppiata alla microanalisi EDS è stata utilizzata nel corso della ricerca in numerosi ambiti applicativi, i quali verranno qui presi in considerazione separatamente.

La strumentazione utilizzata consta di un microscopio elettronico a scansione LEO1450VP, dotato di spettrometro in dispersione di energia (EDS - microanalisi INCA 300) e in grado di operare in condizioni di vuoto totale (funzione *high vacuum*) o variabile (funzione *variable pressure*). Durante le analisi sono state seguite le indicazioni riportate nel NORMAL 8/81.

4.5.1. Analisi della composizione chimica media dell'impasto

Per definire la composizione chimica media degli impasti si è utilizzata una metodologia che ha consentito l'utilizzo di una ridotta quantità di campione e una ridottissima necessità di manipolazione dello stesso per la sua preparazione all'analisi.

In questa ottica, sono stati prelevate delle quantità variabili del corpo ceramico in funzione della disomogeneità dell'impasto, in maniera tale da poterle considerare rappresentative del tutto. Tale materiale è stato sottoposto a quartazione per almeno tre volte e omogeneizzazione attraverso operazioni di macinazione effettuate in mortaio di agata. Una volta raggiunta la granulometria desiderata, una piccola quantità di tali polveri (circa 10-20 mg) è stata fatta aderire in uno strato sottile e compatto su un porta campione del diametro di 1 centimetro facendo uso di un supporto biadesivo. Constatato attraverso alcune misure di prova che tale supporto non dava luogo a interferenze nell'analisi, i preparati sono stati sottoposti a microanalisi EDS in condizioni di eccitazione costanti (20 kV) e in un'area delle stesse dimensioni, con un ingrandimento di 40×, una distanza di lavoro (WD) di 15 mm e un tempo di acquisizione dati di 100 secondi.

I valori per ogni campione, che risultano essere la media di 5 misurazioni, sono espressi in ossidi in percentuale peso, come consuetudine in ambito internazionale, e corretti attraverso il metodo ZAF⁴. Va precisato in ogni caso che il contenuto di ossidi di ferro viene considerato come ammontare totale e non in base al numero di ossidazione dell'elemento. Tale procedura di preparazione del campione ha consentito di effettuare l'analisi a pressioni molto basse (1 Pa), quasi sotto vuoto: ciò ha permesso, insieme al fatto di lavorare su una superficie piana, di poter ridurre l'errore di misura allo 0,1%, consentendo la determinazione degli elementi maggiori e minori presenti nel corpo ceramico.

4.5.2. Analisi su frammenti tal quali, sezioni lucide e sottili

La possibilità di lavorare in modalità di vuoto variabile ha permesso di analizzare i frammenti ceramici, nonché i preparati in sezione, senza bisogno di alcun trattamento preliminare di metallizzazione. Il solo limite dimensionale imposto è

⁴ Il metodo ZAF implica tre tipologie di correzione sui dati: in particolare, Z sta per "numero atomico", A per "assorbimento" del campione, F per "fluorescenza".

stato dovuto alla dimensione della camera del campione dello strumento. Questa tipologia di analisi, effettuata osservando il campione per mezzo del contrasto compositivo degli elettroni retrodiffusi (BSE), si è rivelata particolarmente utile per lo studio degli strati di rivestimento del corpo ceramico e per analizzare singoli minerali o particolari zone all'interno dell'impasto.

4.5.3. Analisi della microstruttura

L'osservazione di frammenti di campione in frattura fresca, previa metallizzazione in oro, ha permesso infine di indagare le caratteristiche morfologiche e strutturali degli impasti attraverso l'osservazione in elettroni secondari (SE). Questa metodologia di analisi ha fornito informazioni importanti sulla microstruttura dei corpi ceramici ed è stata utile al fine di stabilire la loro temperatura di cottura.

4.6. Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi di diffrattometria a raggi X è stata eseguita sui campioni precedentemente ridotti in polvere attraverso un mortaio di agata per la determinazione delle fasi mineralogiche in essi presenti. Il campione, sottoposto a opportune quartazioni successive, è stato analizzato in condizioni random, con una radiazione incidente Cu K α , pari a 1.54056 Å, mentre la modalità di scansione è stata di Theta/2Theta. La preparazione del campione e le misure sono state effettuate seguendo le indicazioni del NORMAL 34/91.

I diffrattogrammi sono stati elaborati attraverso i software X'Pert High Score (PANalytical) e Crystalsleuth (RRUFF).

4.7. Analisi termogravimetrica (TG-DTG)

Le misure termogravimetriche sono state condotte con una termobilancia TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments) presso il Laboratorio di Prove sui Materiali dell'Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro (ISCR). Le analisi sono state eseguite su circa 10 mg di campione nell'intervallo di

temperatura tra 60°C e 950°C in flusso di aria, comparando i risultati ottenuti utilizzando diversi flussi e due differenti velocità di riscaldamento: 10°C/min e 20°C/min. La velocità minore, come ci si aspettava, pur raddoppiando il tempo di analisi, ha permesso di ottenere termogrammi con una migliore risoluzione, condizione che si è rivelata importante nel caso di ceramiche con perdita di peso minima.

4.8. Analisi di spettroscopia FTIR-ATR

Nel corso del lavoro di ricerca, l'analisi di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) è stata applicata per la determinazione delle caratteristiche di residui organici provenienti da un frammento di anfora. In particolare, la tecnica impiegata è la spettroscopia FTIR in riflettenza totale attenuata (ATR), che ha permesso di esaminare tal quali piccoli campioni di materiale incognito prelevato a bisturi dalla superficie della ceramica senza eseguire alcun tipo di trattamento preliminare.

4.9. Analisi XRF portatile

L'analisi XRF è stata effettuata presso il laboratorio *Ars Mensurae* sui rivestimenti dei campioni tal quali e su alcuni impasti in sezione lucida. La strumentazione impiegata consta di un generatore di raggi X con anodo al Molibdeno e di un *silicon drift detector* (SDD). Durante l'analisi sono state utilizzate una tensione di alimentazione di 30kV e una corrente di 0,15 mA; la distanza di lavoro è stata mantenuta costante in tutte le misure, come pure il tempo di analisi, fissato a 150 secondi. Gli spettri sono stati elaborati mediante il software PyMca per l'analisi semi-quantitativa (Solé *et al.*, 2007).

4.10. Analisi di spettroscopia micro-Raman

L'analisi micro-Raman, eseguita presso i laboratori del Cistec (Università Sapienza di Roma), è stata utilizzata per la caratterizzazione degli strati decorati di rivestimento relativi ai frammenti di maiolica smaltata. La strumentazione

impiegata consta di un microscopio Raman Senterra (Bruker), avente una risoluzione spettrale pari a 3-5 cm^{-1} . La lunghezza d'onda eccitante del laser impiegato è stata pari a 780 nm, usata prevalentemente per i colori giallo e arancio, e 632 nm, prevalentemente per le tonalità verdi e blu. Le misure sono state effettuate sia sui frammenti tal quali che sulle sezioni lucide, utilizzando obiettivi a 20× e 50×, un tempo di integrazione variabile tra 2 e 10 secondi e una potenza del laser tra 10 e 25 mW. Gli spettri risultanti sono stati elaborati attraverso l'utilizzo dei software Opus (Bruker) e Fityk 0.9.8 (Wojdyr, 2010) per le operazioni di fit e deconvoluzione.

4.11. Diagnostica fotografica in infrarosso e ultravioletto

Un'ultima sezione di questo capitolo è dedicata alle tecniche non invasive di diagnostica fotografica: esse sono state applicate al fine di testarne le potenzialità, nonché di mettere a punto un metodo di screening dei rivestimenti vetrosi decorati che fosse rapido ed economico. In particolare, la fotografia in ultravioletto è stata impiegata per la rilevazione di residui organici e di interventi di restauro precedenti. La strumentazione utilizzata consta di lampade di Wood ($\lambda=365$ nm) e di una macchina fotografica dotata di filtri UV, in modo da consentire la ripresa di eventuali fluorescenze.

La fotografia infrarossa in falso colore è stata invece impiegata per studiare le decorazioni dei campioni di maiolica in esame. La strumentazione utilizzata consiste di una fotocamera digitale in grado di registrare la radiazione infrarossa attraverso una CCD sensibile fino a circa 1100 nm. La fotocamera è stata inoltre equipaggiata con un filtro taglia-visibile (Hoya R42) al fine di registrare soltanto la porzione infrarossa dello spettro. Per quanto riguarda la tecnica del falso colore, la procedura seguita per elaborare le immagini è quella descritta da Marziali *et alii* (2006), ha previsto l'utilizzo di un software in grado di agire sui canali di un'immagine digitale ed è mostrata in modo sintetico in figura 4.2. In questo

modo è stato possibile, partendo dalle immagini registrate in luce visibile e in infrarosso, restituire un'immagine in falso colore, in cui il colore risultante dall'elaborazione è una funzione dell'interazione tra la materia e la radiazione infrarossa.

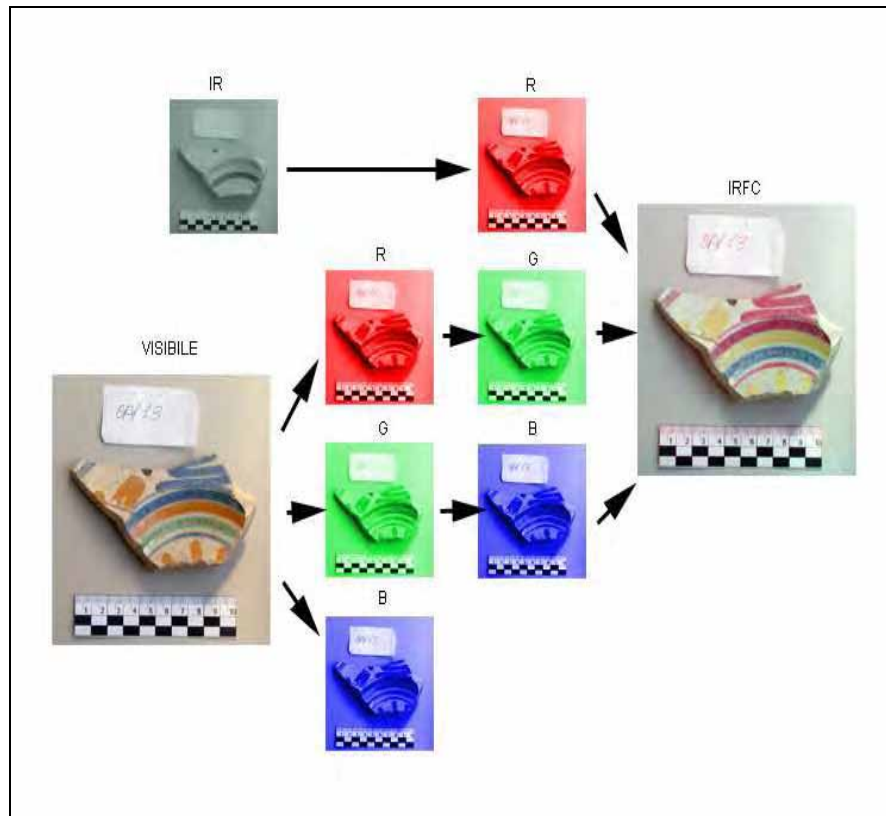


Figura 4.2. Procedura di manipolazione dei canali delle immagini in luce visibile e infrarosso per l'elaborazione in falso colore.

All'inizio del suo utilizzo, come pure attualmente, questo tipo di tecnica è stata impiegata principalmente per l'identificazione di pigmenti (Cosentino, 2014), in particolare di dipinti, ed è proprio per questo motivo che si è pensato di applicarla sulle superfici dipinte appartenenti ai campioni di maiolica oggetto di studio. Questo tipo di applicazione, escludendo un lavoro presentato a congresso in forma di poster da Alexopoulou *et alii* (2010), non è stata finora presa in considerazione nella letteratura scientifica.

4.12. Strutturazione del Database

La grande quantità di dati ricavati è stata gestita attraverso la progettazione e realizzazione di due database relazionali, uno in grado di ordinare la bibliografia

consultata e di facilitarne la ricerca secondo differenti parametri (autore, titolo e parole chiave), e l'altro atto a raggruppare i dati relativi ai campioni analizzati: il software utilizzato a questo scopo è stato Microsoft Access. La scelta di questa tipologia di programma è stata dettata dal fatto che esso è un software molto diffuso e di utilizzo relativamente facile, nonché dalla possibilità offerta di poter in seguito georeferenziare i dati mediante un sistema GIS.

L'utilizzo di database relazionali ha reso più semplici e veloci le operazioni di ricerca bibliografica e la gestione dei dati ottenuti nel corso della ricerca. In particolare, il database per la raccolta e la gestione dei dati è stato strutturato in maniera tale da poter immettere i dati in maniera semplice attraverso l'utilizzo di maschere. Alla maschera di inserimento dei campioni, utilizzata per la prima schedatura dei reperti, sono collegate delle maschere specifiche in cui possono essere inseriti e visualizzati i dati analitici risultanti dalle indagini cui ogni campione è stato sottoposto. Attraverso l'applicazione di filtri è stato inoltre possibile individuare nel corso del lavoro campioni rispondenti a particolari caratteristiche.

La maschera di inserimento campioni (fig. 4.3) riporta la foto e le informazioni principali relative al campione come il codice identificativo, l'epoca, la provenienza e una descrizione sommaria. Nella stessa scheda è inoltre possibile selezionare le analisi eseguite sul campione e, attraverso collegamenti, aprire la maschera contenente i risultati di ogni analisi.

Figura 4.3. Maschera di inserimento campioni.

Di particolare utilità è stata la maschera per l'inserimento e la visualizzazione dei dati petrografici (fig. 4.4) progettata seguendo il metodo di descrizione utilizzato per la registrazione dei dati sperimentali e che riprende il metodo proposto da Quinn (2013). La maschera è organizzata in tre sezioni principali (inclusi, porosità e matrice) con relativi campi di inserimento specifici, più due campi aggiuntivi per la descrizione di eventuali rivestimenti e note.

Figura 4.4. Maschera di inserimento dati petrografici.

L'utilizzo di database relazionali ha reso possibile la gestione e l'analisi, nonché la consultazione, della grande mole di dati prodotti nel corso del lavoro di ricerca.

4.13. Analisi multivariata dei dati

L'analisi statistica dei dati analitici, con particolare riferimento ai dati di composizione chimica, è stata eseguita attraverso il software XLSTAT 7.5.2.

Nello specifico, l'Analisi in Componenti Principali (PCA) è stata condotta utilizzando la matrice di correlazione di Pearson e operando un pretrattamento di standardizzazione dei dati.

La *Cluster Analysis* o Classificazione Ascendente Gerarchica è stata effettuata utilizzando come criterio di dissimilarità la distanza Euclidea e come criterio di aggregazione il metodo di Ward.

Bibliografia

- Alexopoulou, A., Liaros, N., Panagopoulou, A., Kaminari, A. (2010, September). *False colour infrared imaging as a tool for the study of pigments used in ceramics from areas within the Mediterranean basin*. In IIC Congress 2010: "Conservation and the Eastern Mediterranean", September 19-24, Istanbul, Turkey.
- ASTM C136 – 06 (2006). *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*.
- ASTM D422 - 63 (2007). *Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*.
- Cosentino, A. (2014). Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method. *Heritage Science*, 2(1), 8.
- Cuomo Di Caprio, N. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine* (Vol. 2). L'Erma di Bretschneider.
- DIMOS (1978). *Corso sulla Manutenzione di Dipinti Murali – Mosaici – Stucchi. Parte I, modulo 3: Leganti – Fissativi – Pigmenti, Metodi di Riconoscimento*. Istituto Centrale per il Restauro, Roma.
- Marziali, S., Marcuccio, J., Marziali, C. (2006). Riflettografia infrarossa e Infrarosso falso colore: un'esperienza di laboratorio. *Progetto Restauro*, 39, 2-7.
- Mirti, P., & Davit, P. (2004). New developments in the study of ancient pottery by colour measurement. *Journal of Archaeological Science*, 31(6), 741-751.
- NORMAL, Raccomandazioni. 8/81 (1981). *Esame delle Caratteristiche Morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 14/83 (1983). *Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 15/84 (1984). *Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 34/91 (1991). *Analisi di materiali argillosi mediante XRD*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 43/93 (1993). *Misure colorimetriche di superfici opache*.
- Quinn, P. S. (2013). *Ceramic Petrography: The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section*, Oxford.
- Roduit, N., (2012). *JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images*. Version 1.2.7. <http://www.jmicrovision.com>.
- Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., & Susini, J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 63-68.
- Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5), 1126-1128.

Capitolo 5

Risultati analitici

In questo capitolo saranno illustrati i risultati analitici ottenuti nel corso della ricerca, seguendo le direzioni fondamentali secondo le quali è stata sviluppata. Nella prima sezione saranno presi in considerazione i risultati ottenuti nella caratterizzazione di rivestimenti vetrosi dipinti mediante tecniche analitiche innovative e tradizionali. Nella seconda parte saranno presentati i risultati relativi alla composizione e alla tecnologia di produzione degli impasti ceramici in studio, nonché i dati relativi ad alcune problematiche particolari come la definizione della provenienza dei manufatti e la caratterizzazione dei rivestimenti di natura argillosa. Infine, nella terza parte, saranno trattati casi studio particolari e per la verifica dell'iter analitico definito a completamento della ricerca.

5.1. Metodologie tradizionali e innovative per la caratterizzazione di rivestimenti vetrosi dipinti: il caso delle maioliche dal borgo di Leprignano (odierna Capena)

La scelta di utilizzare la riflettografia infrarossa in falsi colori quale tecnica analitica per la individuazione dei cromofori responsabili delle colorazioni della decorazione pittorica delle maioliche rinascimentali necessitava di una verifica incrociata dei dati analitici per potere essere correttamente validata.

Nell'ambito delle tecniche di analisi si sono privilegiate quelle non distruttive (XRF, micro-Raman) ricorrendo, nei casi di maggior dubbio interpretativo, a quelle microinvasive (SEM-EDS e microscopia ottica).

Durante la presentazione dei risultati, saranno quindi evidenziati alcuni campi di applicazione delle tecniche analitiche tradizionali e le potenzialità della riflettografia infrarossa in falso colore quale tecnica non distruttiva e non invasiva per lo studio di questa particolare tipologia di rivestimento ceramico.

Caratterizzazione della struttura del rivestimento dipinto

Come primo passo nello studio dei rivestimenti delle maioliche oggetto di studio, l'analisi petrografica e l'osservazione in sezione lucida trasversale dei campioni hanno permesso di studiare in dettaglio la struttura degli strati di rivestimento esterno, in modo tale da poterne misurare lo spessore, osservarne l'aspetto e riconoscerne dove possibile i costituenti. Come riportato nella tabella 5.1.1, quasi tutti

Tabella 5.1.1. Caratteristiche dello strato di rivestimento esterno dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM).

ID Campione	Epoca	Spessore (µm)	Coperta	Sabbia
CAP/2013/001	XVI	200		x
CAP/2013/002	XVI	140		x
CAP/2013/005	XVI	170	x	x
CAP/2013/013	XVI	350	x	x
CAP/2013/014	XVII	550		x
CAP/2013/017	XVI-XVII	280		
CAP/2013/019	XVI-XVII	170		x
CAP/2013/025	XVI	250	x	
CAP/2013/028	XIV-XV	260		x
CAP/2013/030	XV-XVI	260		x
CAP/2013/031	XIV-XV	240		
CAP/2013/033	XV	400		
CAP/2013/034	XVI-XVII	240		x
CAP/2013/035	XIV-XV	280		x
CAP/2013/036	XVI-XVII	190		x
CAP/2013/037	XIV-XV	220		x
CAP/2013/038	XV	380		x
CAP/2013/041	XIX	240		

i campioni mostrano, nello strato di smalto direttamente a contatto con il biscotto, la presenza di residui di quarzo (fig. 5.1.1) e di numerose bolle dovute alla vetrificazione. Inoltre, soltanto tre campioni, (CAP5, 13 e 25), tutti databili al XVI secolo, mostrano uno strato più esterno di vetrina, detto *coperta* (fig. 5.1.2), spesso in genere tra i 20 e i 50 µm al massimo.

Per quanto riguarda lo spessore dello strato di rivestimento esterno, esso è stato misurato elaborando le immagini provenienti dalla osservazione in sezione sottile dei campioni attraverso il software *JMicroVision*, eseguendo una calibrazione con vetrino micrometrico (risoluzione 0,01 mm). Come mostrato in figura 5.1.3, non

sembra esserci una diretta correlazione tra questo parametro e l'epoca di produzione delle ceramiche. L'unica differenza evidente è il maggior spessore del rivestimento del frammento CAP14, relativo alla produzione di origine ligure del XVIII secolo.

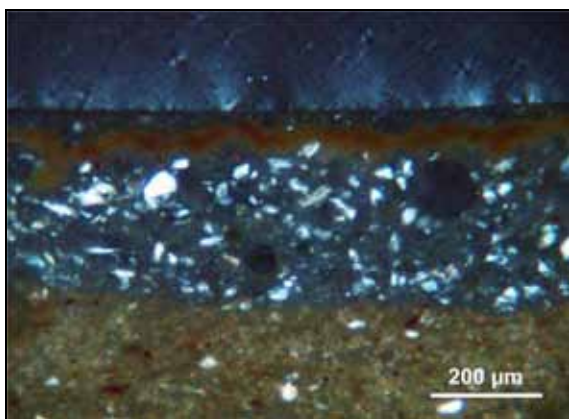


Figura 5.1.1. Campione CAP13 da Capena (RM) – 100x. A polarizzatori incrociati è possibile notare i residui di sabbia, ascrivibili prevalentemente a quarzo, nello strato di smalto, che si presenta invece isotropo.

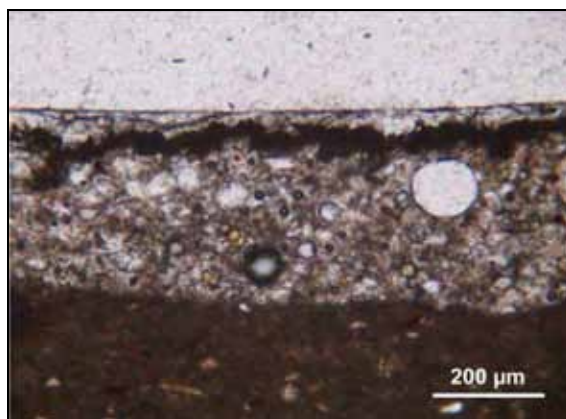


Figura 5.1.2. Campione CAP13 da Capena (RM) – 100x. Al solo polarizzatore, si notano, a partire dal basso, il biscotto sormontato dallo smalto, lo strato dipinto e un sottile strato vetroso trasparente (coperta).

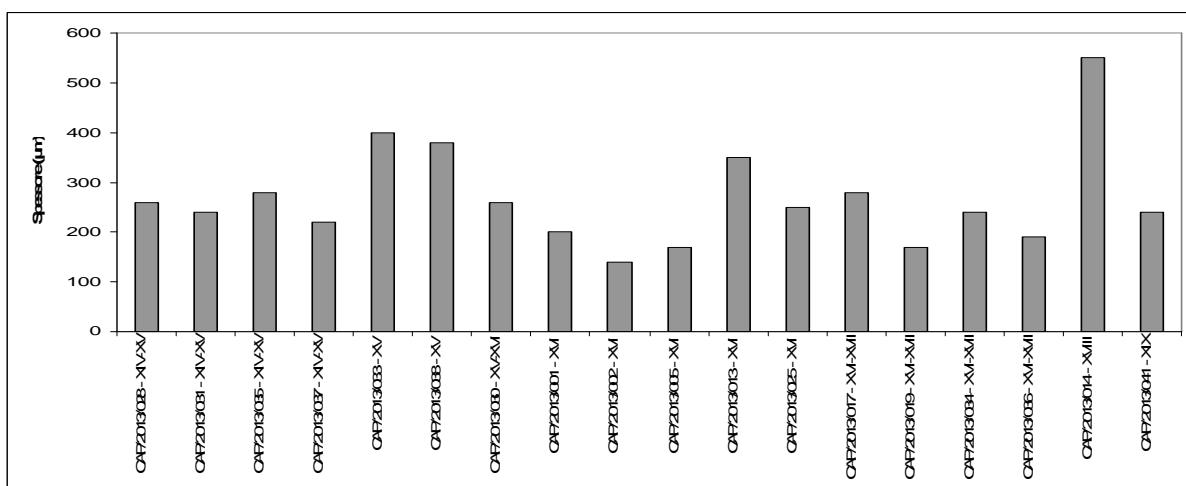


Figura 5.1.3. Cambiamento dello spessore dello strato di rivestimento con il variare dell'epoca di produzione dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM).

Caratterizzazione dello smalto e degli strati dipinti

Tutti i frammenti ceramici in maiolica oggetto di studio sono stati sottoposti ad analisi XRF della superficie dipinta, al fine di determinare gli elementi responsabili della colorazione, che verranno descritti di seguito divisi per colore.

I dati dell'analisi XRF espressi in conteggi sono stati normalizzati rispetto allo zirconio, elemento proveniente dallo strumento, in maniera tale da compensare eventuali differenze dovute tra l'altro alla geometria di misura (particolarmente influenzata dalla concavità o convessità dei frammenti), quindi da rendere confrontabili i risultati, che comunque sono considerabili puramente dal punto di vista semiquantitativo.

Lo smalto è risultato essere caratterizzato dalla presenza di piombo e stagno: quest'ultimo, anche se presente in quantità minore, è identificabile come l'agente opacizzante, mentre il piombo, probabilmente insieme ad alcali quali il potassio, anch'esso rivelato tramite analisi XRF, svolge una funzione di fondente. Questa composizione ricalca le informazioni fornite dal Piccolpasso nel suo trattato, *I tre libri dell'arte del vasaio*, dove per la preparazione dello smalto bianco viene citato l'uso dello stagno e del piombo uniti al cosiddetto *marzacotto*, composto da feccia bruciata e sabbia.

La risposta dello smalto bianco in riflettografia falso colore non varia di molto da quella osservabile in luce visibile, differenziandosi soltanto per l'acquisizione di un sottotono verde-azzurro più o meno pronunciato, anche a seconda dello stato di conservazione dello smalto stesso.

Alcuni frammenti in sezione lucida sono stati inoltre sottoposti ad analisi SEM-EDS e micro-Raman al fine di studiare in dettaglio la struttura del rivestimento e identificare i composti coinvolti nella colorazione degli strati dipinti (Carratoni & Di Santo Albertali, 2015).

Dopo aver caratterizzato la composizione degli strati dipinti attraverso le tecniche analitiche strumentali sopra citate (XRF, SEM-EDS, spettroscopia micro-Raman), si è proceduto a testare le potenzialità diagnostica della riflettografia infrarossa in falsi

colori (IRFC), comparando i risultati ottenuti con quelli conseguiti attraverso le tecniche analitiche tradizionali. La conoscenza degli elementi cromofori, cioè responsabili della colorazione in ogni decorazione, ha infatti reso possibile collegare questi elementi a uno specifico falso colore, dando la possibilità di distinguere i singoli componenti dello strato dipinto.

I risultati delle indagini eseguite sulle decorazioni dipinte sono presentati di seguito divisi per colore e sono messi in relazione con le differenti risposte ottenute attraverso la diagnostica fotografica in infrarosso falso colore.

Viola, bruno e nero

I risultati dell'analisi XRF sulle campiture di colore viola, bruno e nero sono riassunti nella tabella 5.1.2, nella quale è possibile notare, anche comparando i dati con quelli ottenuti per le altre campiture, che l'elemento responsabile della colorazione è il manganese¹ e che le sfumature che vanno dal viola al bruno e al nero sono state ottenute utilizzando una diversa quantità di pigmento, come mostrato in figura 5.1.4.

Tabella 5.1.2. Risultati dell'analisi XRF per le campiture viola, bruno e nero dei campioni provenienti da Capena (RM) (dati normalizzati rispetto allo zirconio).

Misura	Colore	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb	Sn
CAP3	Viola scuro	0,00	2,29	0,00	5,56	3,93	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	670,69	0,00
CAP7	Viola	0,97	1,62	0,00	3,16	6,40	0,00	1,39	0,00	0,00	0,00	255,91	0,45
CAP15	Bruno	0,00	0,33	0,00	4,04	1,82	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	67,20	0,16
CAP27	Grigio-bruno	0,16	1,21	0,00	20,91	7,26	0,78	0,74	0,80	0,00	0,00	103,45	1,04
CAP28	Nero	0,20	1,58	0,25	66,55	6,33	0,00	0,41	0,49	0,00	0,00	115,33	0,93
CAP31	Bruno	0,22	1,33	0,14	1,33	2,29	0,00	22,15	0,00	0,00	0,00	139,20	0,50
CAP33	Bruno scuro	0,22	1,95	0,00	20,94	3,71	0,00	0,22	0,28	0,00	0,29	93,74	0,61
CAP35	Bruno	0,40	1,57	0,00	20,88	5,98	0,00	0,87	0,34	0,00	0,00	150,82	0,75
CAP37	Viola-Bruno	0,29	0,85	0,00	4,30	3,22	0,00	0,00	0,00	0,52	1,00	91,56	0,56
CAP41	Bruno	0,99	0,96	0,00	4,95	1,42	0,00	0,00	3,20	0,00	0,00	166,80	0,00

Degno di nota è il risultato dell'analisi per il campione CAP 41, corrispondente al frammento di terraglia decorato a tulle meccanico: in questo caso per la decorazione sembrerebbe essere stato utilizzato un merletto intriso di bruno manganese.

¹ L'elevato contenuto di rame presente nella misura CAP31 è ascrivibile al pigmento a base di rame sottostante.

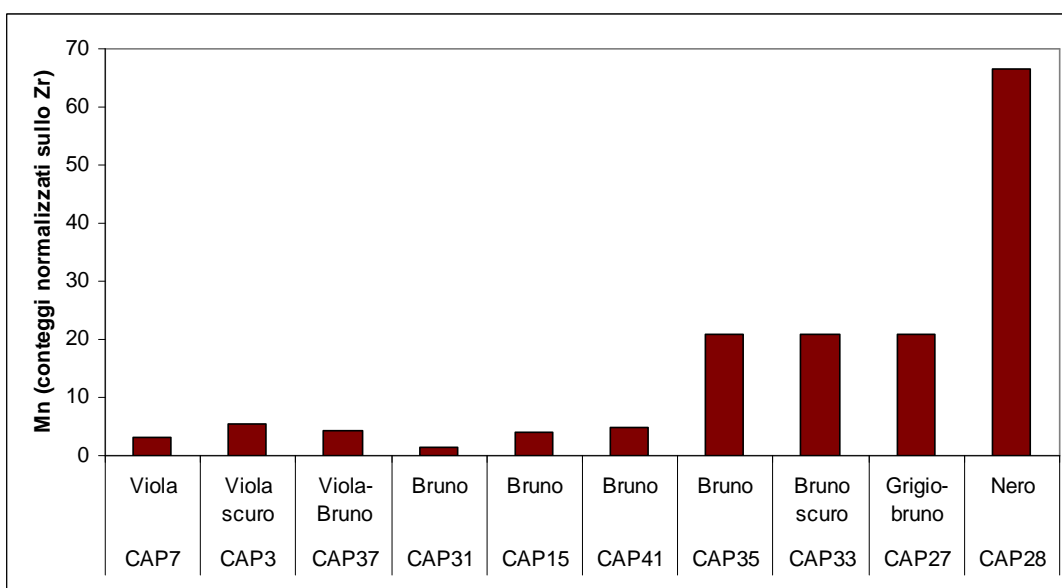


Figura 5.1.4. Variazione del contenuto di manganese in base al tono di colore per le campiture viola-bruno dei campioni provenienti da Capena (RM).

Per quanto riguarda l'analisi di spettroscopia micro-Raman, i campioni analizzati non hanno mostrato per queste tonalità di colore segnali rilevanti, essendo esse ottenute con un pigmento a base di manganese che, come il blu di cobalto e il verde rame, si dissolve nella fase vetrosa tanto da essere considerato "trasparente" (Iñáñez *et al.*, 2013; Colomban, 2004b).

La risposta in falso colore registrata per i toni viola-bruni può dirsi quindi influenzata dalla quantità di manganese presente all'interno della decorazione dipinta, ma tuttavia la colorazione risultante non sembra discostarsi molto da quella osservabile in luce visibile (fig. 5.1.5). Ciò è probabilmente dovuto all'opacità dell'ossido di manganese nei confronti della radiazione infrarossa.

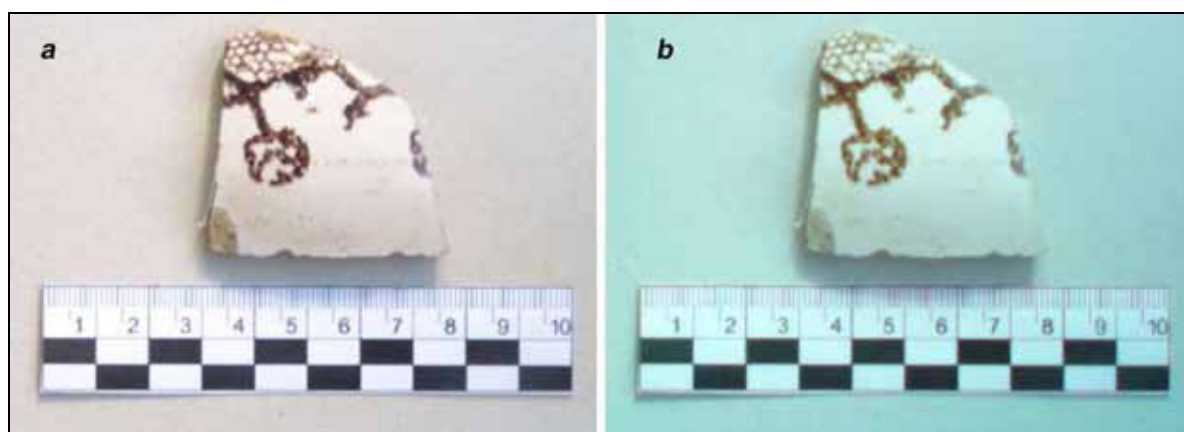


Figura 5.1.5. Campione di terraglia decorato in tulle meccanico CAP41 proveniente da Capena (RM). a) fotografia in luce visibile; b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione:

Arancio e giallo

I risultati relativi alle misure XRF eseguite sulle campiture di colore giallo e arancio dei campioni in esame sono mostrati di seguito nella tabella 5.1.3.

Elemento responsabile della colorazione gialla nella produzione della maiolica è generalmente l'antimonio, presente come antimoniato di piombo nella sua forma binaria o ternaria. In questo caso, la presenza dell'antimonio è stata rilevata attraverso le righe L di fluorescenza e per questo motivo il suo valore è molto contenuto. Tuttavia è stato possibile effettuare alcune considerazioni incrociando i dati ottenuti dall'analisi XRF con i dati SEM-EDS e micro-Raman.

Per quanto riguarda i dati delle misure XRF è stato possibile evidenziare il fatto che l'antimonio è sempre accompagnato da una certa quantità variabile di ferro.

La quantità di ferro, infatti, rimane bassa nei gialli chiari, mentre tende ad aumentare in corrispondenza delle zone di colore giallo scuro o arancio, come mostrato nel grafico in figura 5.1.6, e come riscontrato anche in letteratura (Gulmini *et al.*, 2015; Tite, 2013).

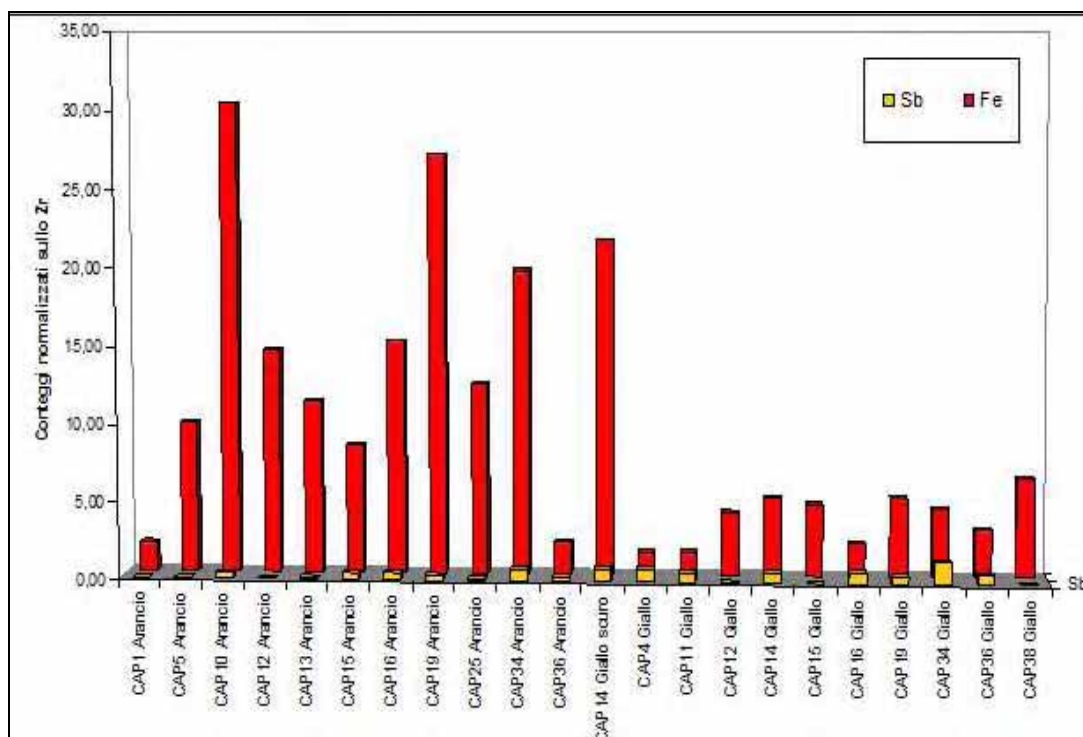


Figura 5.1.6. Contenuto in ferro e antimonio rilevato attraverso analisi XRF nelle decorazioni gialle e aranciate dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM).

Tabella 5.1.3. Risultati dell'analisi XRF per le campiture giallo e arancio dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) (dati normalizzati rispetto allo zirconio).

Misura	Colore	K	Ca	Ti	Fe	Co	Cu	Zn	Sr	Pb	Sn	Sb
CAP1	Arancio	0,00	0,21	0,00	1,86	0,00	0,00	0,29	0,00	2,59	0,07	0,00
CAP4	Giallo	0,41	0,29	0,00	1,44	0,00	0,31	0,00	0,00	146,60	0,65	0,79
CAP5	Arancio	0,54	0,40	0,00	9,71	0,00	1,01	0,44	0,00	129,21	0,39	0,00
CAP10	Arancio	0,62	0,62	0,00	30,46	0,00	1,18	0,27	0,00	167,79	0,42	0,40
CAP11	Giallo	0,37	0,59	0,00	1,46	0,00	0,33	0,00	0,00	146,07	0,57	0,63
CAP12	Arancio	0,34	1,55	0,07	14,46	0,00	0,38	0,00	0,00	65,85	0,08	0,00
CAP12	Giallo	0,66	0,72	0,00	4,06	0,00	0,87	0,00	0,00	199,35	0,66	0,00
CAP13	Arancio	0,43	0,57	0,00	11,15	0,30	0,59	0,42	0,00	128,11	0,32	0,08
CAP14	Giallo scuro	0,56	0,61	0,00	21,68	0,00	0,49	0,00	0,00	192,37	1,11	0,81
CAP14	Giallo	0,42	0,51	0,00	5,05	0,00	0,42	0,00	0,00	139,87	0,68	0,71
CAP15	Arancio	0,00	0,34	0,00	8,28	0,00	0,26	0,00	0,00	107,91	0,14	0,47
CAP15	Giallo	0,00	0,89	0,00	4,68	0,00	0,22	0,37	0,00	42,24	0,00	0,00
CAP16	Arancio	0,51	0,42	0,00	15,07	0,00	0,22	0,27	0,00	156,04	0,64	0,49
CAP16	Giallo	0,45	0,58	0,00	2,18	0,00	0,30	0,22	0,00	152,32	0,56	0,71
CAP19	Arancio	0,89	0,95	0,00	27,15	0,00	1,01	0,00	0,00	191,89	0,30	0,32
CAP19	Giallo	0,71	0,52	0,00	5,08	0,00	1,41	0,00	0,00	201,84	0,57	0,44
CAP25	Arancio	0,59	0,82	0,00	12,35	0,00	1,16	0,33	0,00	210,11	0,52	0,10
CAP34	Arancio	0,69	0,55	0,00	19,69	0,00	0,00	0,00	0,00	195,46	0,59	0,74
CAP34	Giallo	0,43	0,35	0,00	4,37	0,00	0,39	0,00	0,00	191,44	0,55	1,43
CAP36	Arancio	0,22	0,79	0,00	2,06	0,00	0,00	0,34	0,27	114,97	0,41	0,27
CAP36	Giallo	0,40	1,05	0,00	3,06	0,00	0,00	0,00	0,22	203,40	0,48	0,63
CAP38	Giallo	0,57	0,72	0,00	6,45	0,00	1,24	0,00	0,00	132,83	0,47	0,00

Per quanto concerne la struttura degli strati dipinti in giallo e arancio, lo strato pigmentato si presenta ben netto al di sopra dello smalto, oppure nell'interfaccia tra lo smalto e la coperta (fig. 5.1.7). La presenza di cristalli di pigmenti a base di antimonio, identificabili come antimoniato di piombo, ben distinguibili dalla matrice vetrosa è visibile anche dalle immagini SEM in elettroni retrodiffusi, come mostrato in figura 5.1.8.

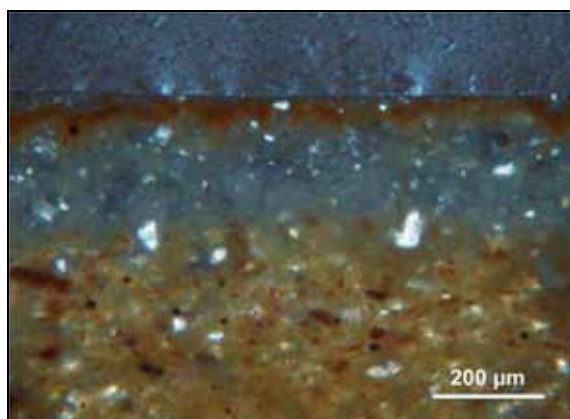


Figura 5.1.7. Campione CAP25 proveniente da Capena (RM). Osservazione a polarizzatori incrociati – 100x. Strato di colore arancio tra lo smalto e il sottile strato di coperta.

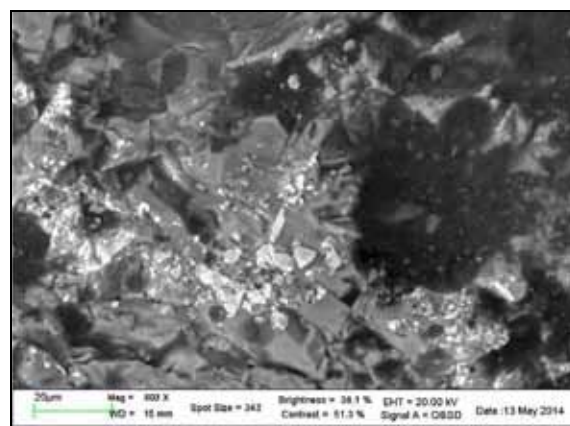


Figura 5.1.8. Immagine SEM in elettroni retrodiffusi. Cristalli di antimoniato di piombo nel campione CAP25 proveniente da Capena (RM).

Attraverso l'analisi micro-Raman effettuata su alcuni campioni è stato, inoltre, possibile confermare la presenza di antimoniato di piombo. In particolare, l'analisi micro-Raman ha permesso di indagare la struttura molecolare dei pigmenti a base di antimonio presenti all'interno delle decorazioni delle maioliche. Come riportato in letteratura, infatti, i pigmenti a base di antimonio utilizzati nella decorazione delle maioliche sono costituiti dall'antimoniato di piombo, anche noto come giallo di Napoli, e dalle sue modificazioni: tale composto presenta infatti la struttura cubica del piroclore, la quale può essere modificata dall'introduzione di un terzo catione, quale stagno o zinco (Rosi *et al.*, 2009). Le modificazioni dell'antimoniato di piombo nella sua forma ternaria sono ampiamente trattate in bibliografia² (Ferrer *et al.*, 2012; Lahlil *et al.*, 2011; Pelosi *et al.*, 2010; Rosi *et al.*, 2009; Rosi *et al.*, 2011).

² In particolare, Rosi *et alii* (2009) riferiscono di un grosso cambiamento nell'intensità della banda a 510 cm^{-1} , che corrisponde allo stretching simmetrico dell'ottaedro Sb-O, e di uno spostamento verso numeri d'onda maggiori della banda legata alla vibrazione del reticolo del Pb-O, la quale nel caso di una struttura modificata dallo stagno dà luogo ad un doppietto a 125 e 142 cm^{-1} . Inoltre, si riportano cambiamenti nell'intensità della banda intorno ai 330 cm^{-1} (legami Pb-O e Sb-O), in cui un maggiore

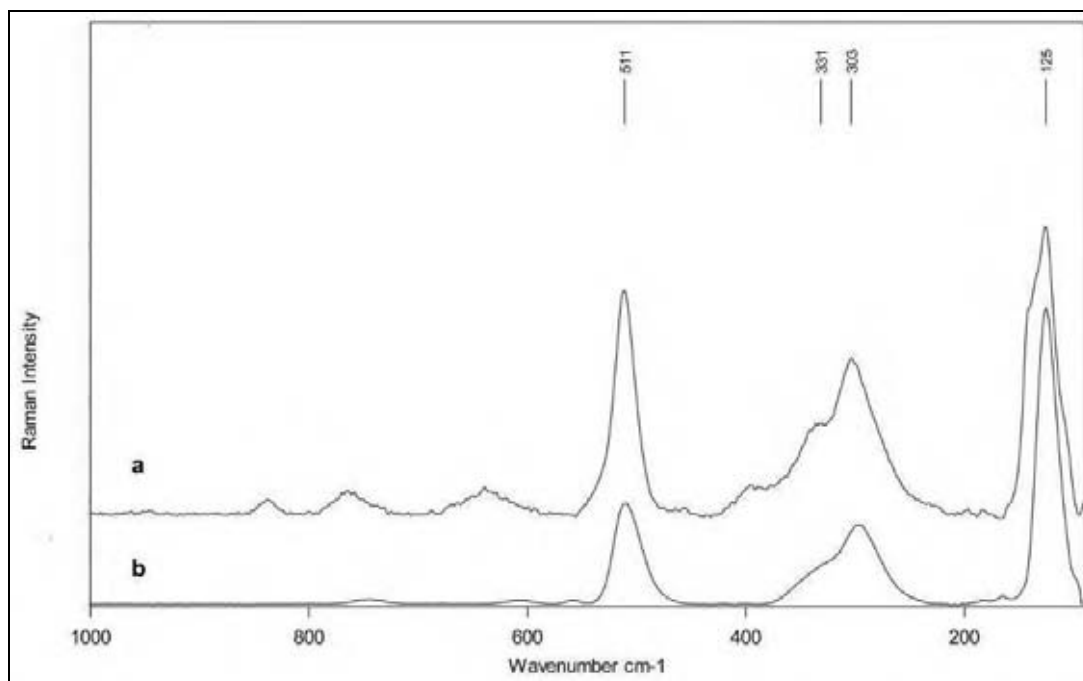


Figura 5.1.9. Spettro micro-Raman registrato sul campione CAP 38 proveniente da Capena (RM) (a) comparato con quello della bindheimite (b), RRUFF project, n. R050546.

Tra i frammenti analizzati mediante spettroscopia micro-Raman, l'antimoniato di piombo nella sua forma binaria è stato riscontrato soltanto nel campione CAP 38, come visibile in figura 5.1.9, dove lo spettro Raman risultante è confrontato con quello della bindheimite ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Questo spettro mostra la presenza di tre bande caratteristiche a 511, 303 e 125 cm^{-1} , l'ultima delle quali è legata alle vibrazioni dovute allo stretching del reticolo del Pb-O.

Per i campioni CAP 5, CAP 13, CAP 19 e CAP 25, invece, è stato possibile riscontrare la presenza di segnali connessi con una struttura modificata dell'antimoniato di piombo. In particolare, come mostrato in figura 5.1.10, l'intensità della banda a 300 cm^{-1} è comparabile o poco maggiore di quella a 510 cm^{-1} , inoltre la banda intorno a 330-335 cm^{-1} è più definita e si nota l'apparire di una debole banda intorno ai 450 cm^{-1} .

incremento sarebbe dato dalla presenza di zinco come terzo catione. Gli stessi autori (Rosi *et al.*, 2011) notano inoltre che lo spostamento della banda relativa allo stretching del reticolo del Pb-O (120-145 cm^{-1}), non può essere comunque considerato un parametro affidabile per ottenere informazioni sulle modificazioni della struttura del pirocloro, in quanto la loro posizione può dipendere anche dalla temperatura di cottura o dal rapporto Pb:Sb.

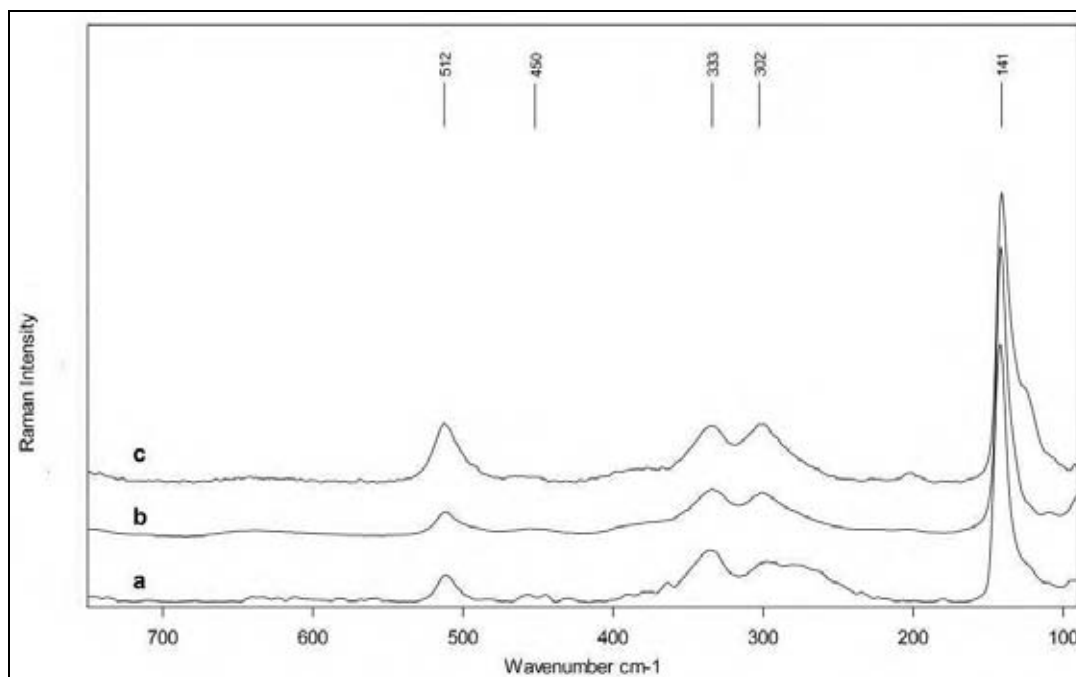


Figura 5.1.10: Spettri micro-Raman registrati per i campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) che presentano una struttura modificata dell'antimoniato di piombo. Dal basso, (a) CAP5, (b) CAP13, (c) CAP25.

Anche per gli spettri registrati sui campioni CAP 15 e CAP 36, si può supporre una struttura parzialmente modificata (fig. 5.1.11) ma diversa dalla precedente, in quanto essi presentano principalmente le caratteristiche tipiche della bindheimite, ma mostrano anche una banda a 510 cm^{-1} parzialmente collassata e una banda a 330 cm^{-1} non intensa quanto quella riscontrata per i composti ternari.

Per stabilire con esattezza la natura del terzo catione coinvolto nelle modificazioni dell'antimoniato di piombo sarebbero necessarie ulteriori analisi. Tuttavia è interessante notare come anche il ferro, presente in tutte le misure XRF e rilevato anche tramite analisi SEM-EDS sui grani di pigmento, possa entrare a far parte della composizione degli antimonati ternari (Chiarantini *et al.*, 2014; Iñáñez *et al.*, 2013; Cartechini *et al.*, 2011; Maggetti *et al.* 2009). Inoltre, nonostante dalle stesse misure XRF sia stato possibile evidenziare la presenza in alcuni campioni di piccole quantità di zinco, tuttavia questo elemento, così come lo stagno, non è stato rilevato dall'analisi SEM-EDS dei singoli grani di pigmento dei campioni in studio: ciò renderebbe verosimile la tesi dell'introduzione del ferro come terzo catione.

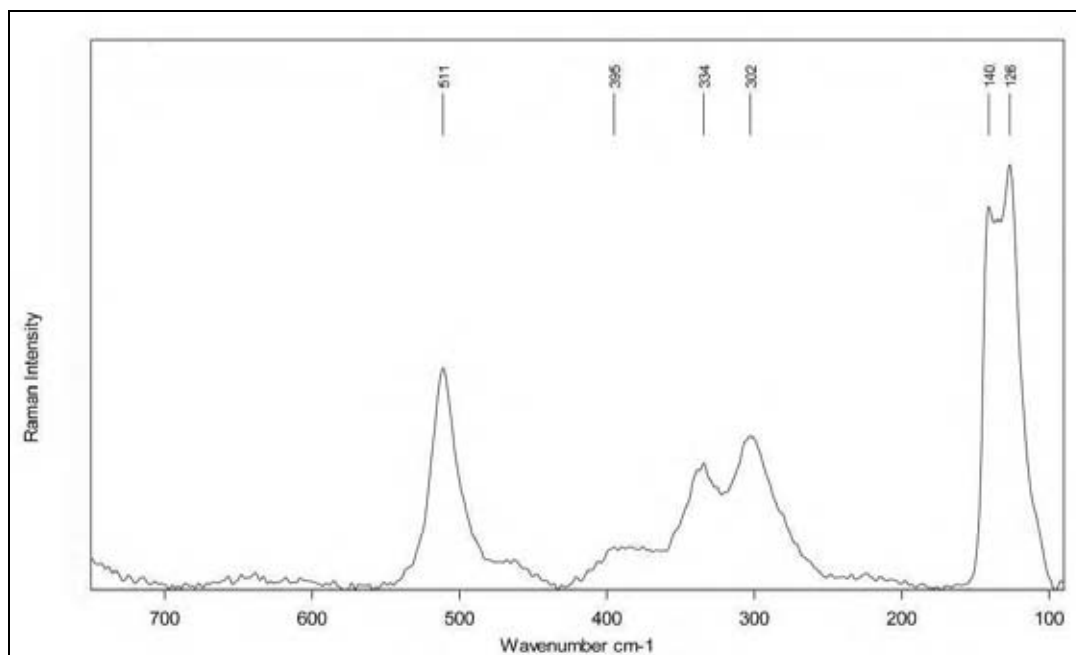


Figura 5.1.11. Spettro micro-Raman registrato per il campione CAP15 proveniente da Capena (RM), che presenta una struttura parzialmente modificata dell'antimoniato di piombo.

Per quanto riguarda la presenza del ferro, Piccolpasso stesso descrive l'utilizzo della *ferraccia* mescolata con piombo e *antimonia* per la produzione del colore detto *zalfo*. Nei campioni esaminati attraverso la spettroscopia micro-Raman, alcune particelle di ematite, mescolate con il pigmento di colore arancione a base di antimonio, sono state rilevate soltanto nel campione CAP 13, a conferma di quanto descritto in letteratura (Gulmini *et al.*, 2015). Tuttavia, il cospicuo quantitativo di ferro evidenziato in genere nelle campiture arancioni potrebbe far comunque ipotizzare una aggiunta di ossidi di ferro per ottenere questa tonalità.

Per quanto riguarda il falso colore osservabile nelle decorazioni di colore giallo e arancio, esso sembra essere influenzato principalmente dal contenuto di ferro dei pigmenti utilizzati, essendo l'antimoniato di piombo praticamente trasparente alla radiazione infrarossa. Di conseguenza, le colorazioni gialle ottenute con composti binari o ternari, sono pressoché invisibili in falso colore, oppure mostrano una tonalità gialla molto pallida. Al contrario, le campiture arancioni, contenendo un maggiore quantitativo di ferro, esibiscono un falso colore giallo intenso, come visibile nella figura 5.1.12.

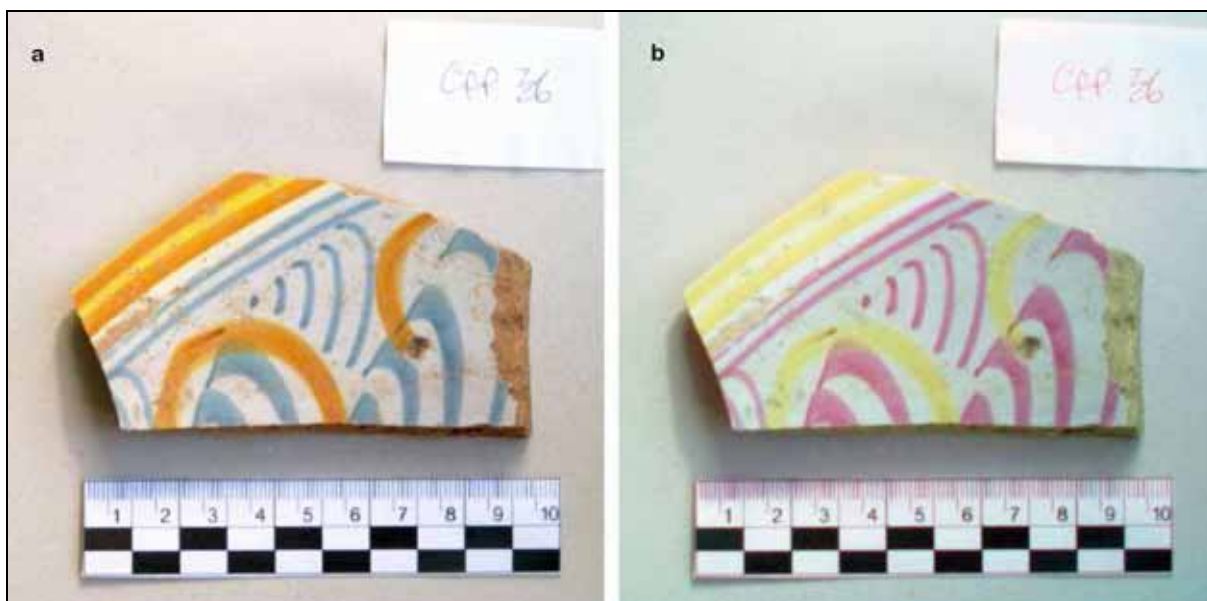


Figura 5.1.12. a) fotografia in luce visibile del campione CAP36 proveniente da Capena (RM); b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione: si nota come la campitura gialla risulti di una tonalità giallo pallido molto chiara, quasi trasparente, in falso colore, mentre la campitura arancione esibisce un falso colore giallo. Il blu, ottenuto con un pigmento a base di cobalto, presenta un falso colore rosso porpora chiaro.

Blu e verdi

Nella tabella 5.1.4 sono riportati i risultati dell'analisi XRF sulle campiture di colore blu e verde. Nel grafico in figura 5.1.13 è stato invece riportato il contributo degli elementi possibili cromofori per ciascun campione analizzato.

Attraverso lo studio dei risultati analitici XRF è stato quindi possibile determinare che generalmente le tonalità blu sono state ottenute mediante l'utilizzo di pigmenti a base di cobalto, elemento cromoforo associabile alla cosiddetta *zaffera*.

Al contrario, i verdi e le tonalità azzurre chiare o turchesi sono risultate composte principalmente da rame, quindi ottenute per mezzo della cosiddetta *ramina*, con la sola eccezione del campione CAP 14, in cui il verde appare costituito da cobalto, rame e antimonio.

E' stata inoltre riscontrata la presenza di manganese sia nelle tonalità verdi, sia in quelle di colore blu scuro e quindi è possibile supporre che questo elemento, sottoforma di ossido, sia stato utilizzato in entrambi i casi per conferire un tono più scuro al colore.

Tabella 5.1.4. Risultati dell'analisi XRF per le campiture blu e verdi dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) (dati normalizzati rispetto allo zirconio).

Misura	Colore	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	Sn	Sb
CAP1	Azzurro	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	33,49	0,17	0,00
CAP1	Blu	0,33	0,97	0,00	0,00	0,00	2,32	1,25	0,74	0,29	0,25	3,72	0,00	0,00	80,36	0,38	0,00
CAP2	Blu	0,48	0,52	0,00	0,00	0,00	4,83	0,13	0,00	0,59	0,77	2,39	0,00	0,00	62,43	0,32	0,00
CAP2	Blu chiaro	0,49	0,53	0,00	0,00	0,00	4,86	0,12	0,00	0,58	0,75	0,00	0,00	0,00	63,83	0,32	0,00
CAP3	Blu	0,00	8,24	0,00	0,00	0,00	5,25	3,53	1,41	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	484,41	0,00	0,00
CAP4	Blu chiaro	0,74	0,86	0,00	0,00	0,00	3,94	1,07	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	212,60	0,85	0,00
CAP5	Blu	0,17	0,96	0,05	0,00	0,15	6,13	0,25	0,18	0,54	0,27	0,00	0,00	0,00	18,71	0,00	0,00
CAP6	Azzurro	0,54	0,67	0,00	0,00	0,00	3,32	0,00	0,00	15,13	0,00	0,00	0,00	0,68	111,35	0,49	0,00
CAP6	Blu scuro	0,31	2,57	0,00	0,00	0,21	9,49	10,28	4,39	0,56	0,23	19,25	0,00	0,20	69,34	0,41	0,00
CAP10	Azzurro	0,31	0,92	0,00	0,00	0,00	2,81	0,00	0,00	8,75	0,43	0,00	0,00	0,00	88,02	0,29	0,00
CAP10	Blu	0,25	0,31	0,00	0,00	0,00	2,43	0,59	0,55	1,15	0,31	0,00	0,00	0,00	57,68	0,32	0,00
CAP11	Blu chiaro	0,33	0,51	0,00	0,00	0,00	1,81	0,15	0,21	0,29	0,00	7,28	0,00	0,00	5,67	0,45	0,00
CAP11	Blu scuro	0,45	0,70	0,00	0,00	0,00	13,95	5,40	5,96	0,75	0,29	36,28	0,00	0,00	110,54	0,30	0,00
CAP12	Blu chiaro	0,45	0,51	0,00	0,00	0,00	4,49	1,39	0,82	1,34	0,00	0,00	0,00	0,00	101,94	0,33	0,00
CAP13	Blu	0,83	3,13	0,00	0,00	0,00	7,40	2,51	0,95	0,71	0,32	33,00	0,00	0,00	243,87	0,65	0,00
CAP14	Blu	0,49	0,48	0,00	0,00	0,00	13,86	6,76	4,24	0,70	0,00	15,10	0,00	0,00	171,60	1,27	0,00
CAP14	Verde	0,68	0,50	0,00	0,00	0,00	7,50	6,25	3,72	1,30	0,00	25,98	0,00	0,00	217,45	0,89	0,68
CAP15	Verde	0,25	0,60	0,00	0,00	0,00	1,73	0,00	0,00	21,63	0,00	0,00	0,00	0,00	80,15	0,14	0,00
CAP16	Blu chiaro	0,44	0,65	0,00	0,00	0,00	2,25	0,00	0,58	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	129,38	0,63	0,00
CAP17	Blu	0,69	0,77	0,00	0,00	0,00	11,41	18,53	7,41	0,42	0,00	33,37	0,00	0,00	195,09	1,08	0,00
CAP17	Blu chiaro	0,63	0,60	0,00	0,00	0,00	2,89	0,93	0,34	0,51	0,00	13,79	0,00	0,00	190,03	1,15	0,00
CAP19	Blu	0,86	0,75	0,75	0,00	0,00	6,96	4,73	1,16	1,36	0,00	29,24	0,00	0,00	136,21	0,34	0,00
CAP25	Blu scuro	0,61	0,93	0,00	0,00	0,29	14,23	5,11	3,89	4,70	0,00	0,00	0,00	0,00	166,96	0,42	0,00
CAP26	Blu chiaro	0,52	0,44	0,00	0,00	0,00	9,14	5,61	1,89	0,00	0,00	33,07	0,00	0,00	199,69	0,98	0,00
CAP27	Blu	0,52	1,36	0,00	0,00	0,66	6,75	1,66	0,86	3,38	1,25	0,00	0,00	0,23	97,93	1,05	0,00
CAP28	Blu scuro	0,30	1,04	0,00	0,00	1,04	23,33	8,04	5,16	2,74	0,00	0,00	0,00	0,00	157,32	0,87	0,00
CAP30	Blu chiaro	0,48	0,55	0,00	0,00	0,00	4,34	0,00	0,00	0,60	0,40	3,48	0,00	0,00	90,53	0,35	0,00
CAP30	Blu scuro	0,63	0,85	0,00	0,00	0,21	25,07	11,20	7,05	7,11	0,00	2,04	0,00	0,22	106,28	0,37	0,00
CAP31	Verde	0,20	1,25	0,00	0,00	0,73	2,49	0,00	0,00	14,22	0,00	0,00	0,00	0,00	98,65	0,57	0,00
CAP33	Verde	0,22	1,33	0,00	0,14	1,33	2,29	0,00	0,00	22,15	0,00	0,00	0,00	0,00	139,20	0,50	0,00
CAP34	Blu chiaro	0,57	0,62	0,00	0,00	0,00	2,16	0,18	0,00	0,26	0,34	8,27	0,00	0,00	157,40	0,73	0,00

Misura	Colore	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	Sn	Sb
CAP34	Blu scuro	0,68	0,49	0,00	0,00	0,00	9,01	5,16	1,99	0,00	0,00	45,88	0,00	0,00	172,15	0,79	0,14
CAP35	Verde	0,72	2,14	0,00	0,00	0,75	7,54	0,00	0,00	19,81	0,00	0,00	0,00	0,00	296,44	0,97	0,00
CAP36	Blu chiaro	0,24	0,48	0,00	0,00	0,00	2,53	0,79	0,52	0,00	0,00	7,74	0,00	0,00	95,10	0,39	0,00
CAP37	Blu	0,42	0,63	0,00	0,00	0,50	5,38	1,96	2,10	1,00	0,33	0,00	0,56	0,00	121,89	0,70	0,00
CAP38	Blu scuro	0,55	0,82	0,00	0,00	0,63	4,77	6,20	5,12	3,92	0,00	0,00	0,00	0,00	121,51	0,63	0,00
CAP40	Blu chiaro	0,55	0,74	0,14	0,00	0,00	5,71	4,48	1,18	0,45	0,87	18,55	0,00	0,00	203,78	0,71	0,00

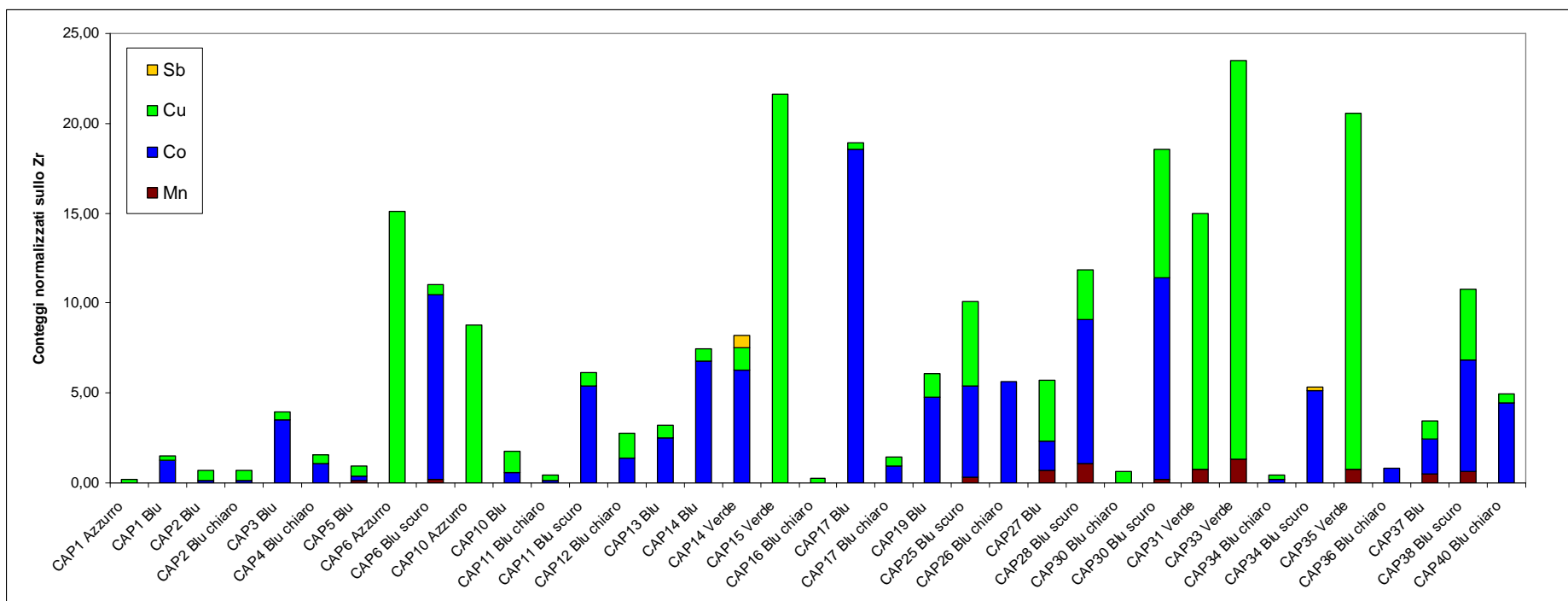


Figura 5.1.13. Grafico riportante i contenuti in rame, cobalto, manganese e antimonio delle decorazioni blu e verdi dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) analizzate tramite XRF.

Per quanto riguarda le tonalità blu, il cobalto risulta spesso associato con nichel, rame, arsenico, manganese e zinco. In particolare, è stato possibile notare come la presenza del nichel sia strettamente correlata con quella del cobalto (fig. 5.1.14), essendo questo elemento un sostituto del cobalto,

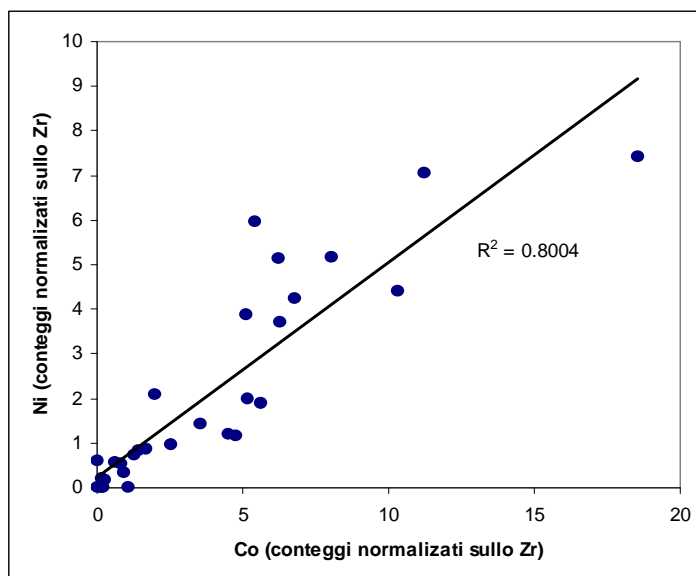


Figura 5.1.14. Grafico di dispersione Co-Ni dei valori registrati tramite XRF per le decorazioni blu dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM).

presente nella zaffera probabilmente in qualità di impurezza. Questo pigmento, infatti, come riferito tra gli altri da Zucchiatti *et alii* (2006), fin dal XII secolo era importato da differenti siti nella regione dei Monti Metalliferi in Germania, dove erano localizzate miniere interessate dalla presenza di solfo-arsenati di cobalto, caratterizzati da associazioni distintive di Ni-Co-As-Bi. La stretta correlazione tra cobalto e nichel potrebbe quindi far ipotizzare una medesima origine dalla materia prima utilizzata per ottenere il pigmento.

La presenza dell'arsenico e dello zinco sembra invece limitata soltanto a casi specifici. In particolare, l'arsenico è ritenuto un elemento in grado di poter fornire informazioni sul periodo di produzione della maiolica.

Zucchiatti *et alii* (2006), dopo aver analizzato una serie di opere della scuola fiorentina dei Della Robbia, hanno infatti notato che questo elemento comincia ad apparire nelle composizioni dei blu a partire all'incirca dal 1520 e che ciò potrebbe essere collegato al differente trattamento dei minerali di cobalto a partire da questa data. Prima del 1520 infatti il cobalto, generalmente proveniente da Erzgebirge in Germania, era ottenuto come sottoprodotto dello

smelting dell'argento. Quindi l'arsenico, che pure accompagna il cobalto nella materia prima sotto forma di arsenati, era disperso durante la lavorazione perché elemento volatile. A partire dal 1520, invece, si instaura a Schneeberg una vera e propria manifattura della zaffera e viene introdotto l'uso del forno reverberatorio, che permetteva di recuperare parte dell'arsenico in fase di raffreddamento, con il conseguente arricchimento del pigmento in questo elemento.

Nel caso in analisi, riportando in grafico il contenuto di arsenico (figura 5.1.15), nichel, rame e cobalto per i campioni di maiolica sicuramente databili, si riscontra che la presenza di arsenico è confermata nei frammenti datati dopo gli inizi del 1500; al contrario, nello stesso periodo, il rame tende a diminuire fino quasi a scomparire.

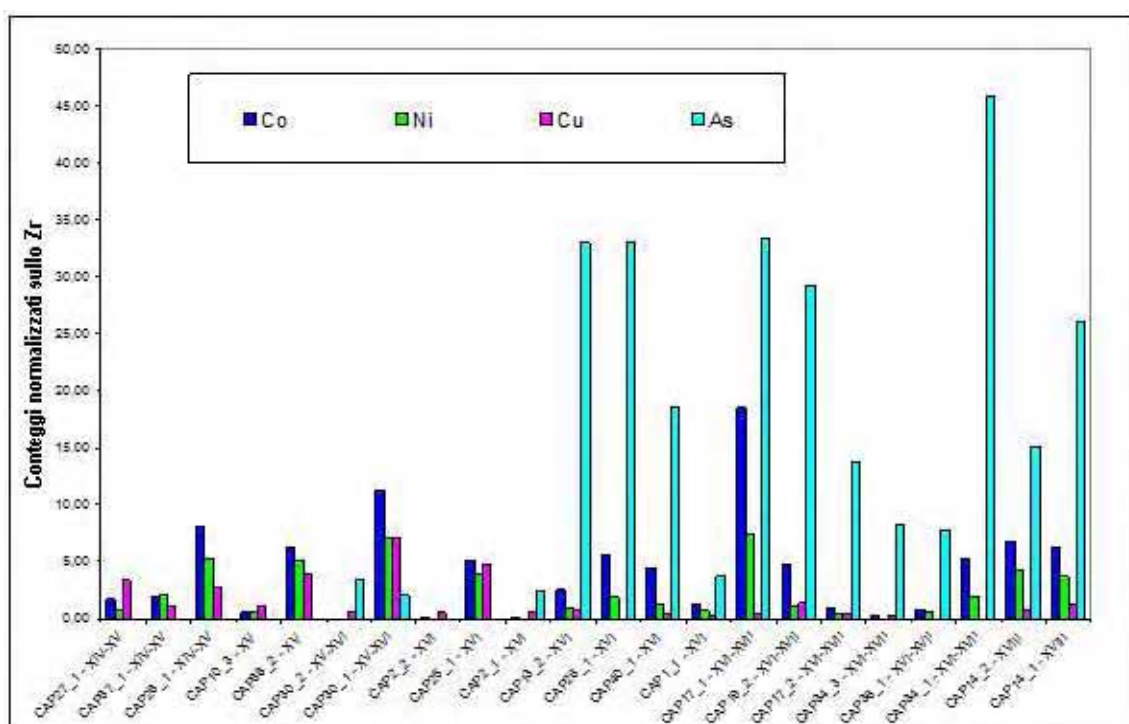


Figura 5.1.15. Contenuto di Co, Ni, Cu e As al variare del periodo storico dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM). Dati XRF normalizzati sullo zirconio.

La presenza dell'arsenico nei blu di epoca più tarda è stata confermata inoltre dall'analisi SEM-EDS eseguita su sezioni lucide trasversali; è stato riscontrato

tuttavia come questa tecnica, al contrario dell'XRF portatile, spesso riesca difficilmente a rilevare la presenza di cobalto negli strati dipinti a causa delle basse concentrazioni di questo elemento necessarie per ottenere una colorazione intensa (Dell'Aquila *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2009).



Figura 5.1.16. Immagine SEM in elettroni retrodiffusi. Cristalli di arsenato di piombo e calcio nel campione CAP17 proveniente da Capena (RM).

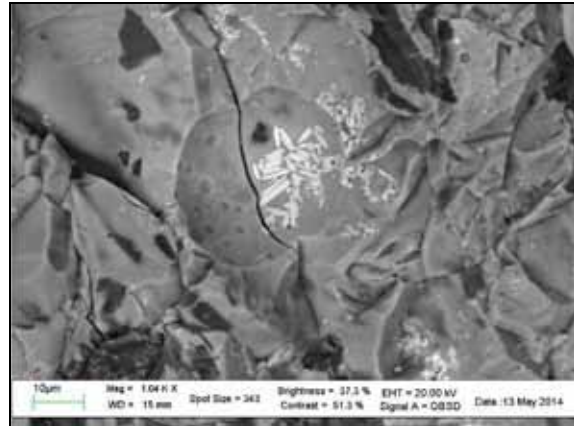


Figura 5.1.17. Immagine SEM in elettroni retrodiffusi. Cristalli di arsenato di piombo e calcio nel campione CAP38 proveniente da Capena (RM).

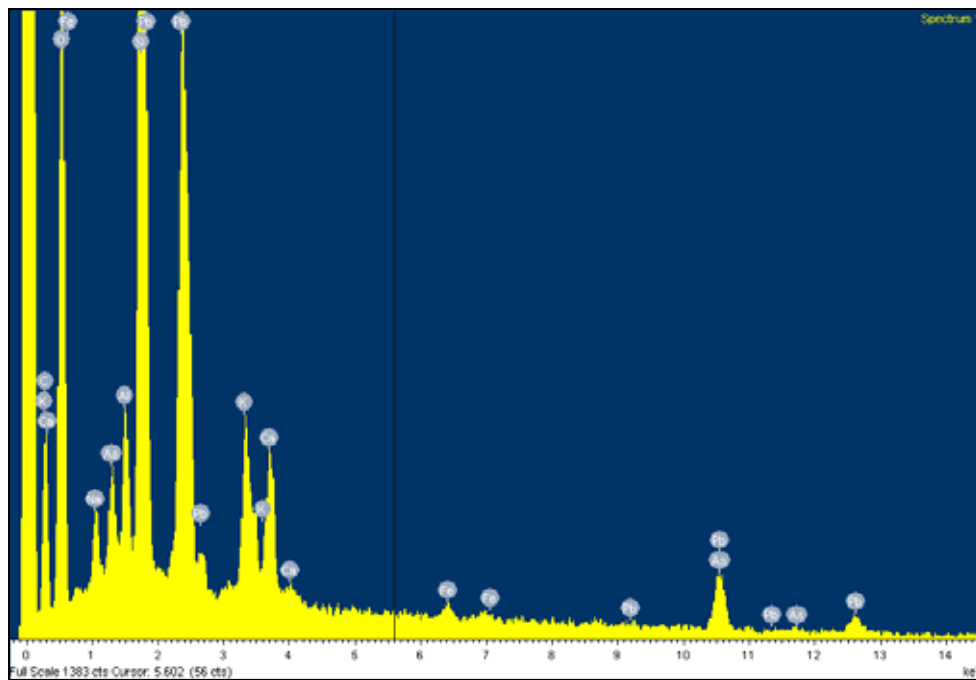


Figura 5.1.18. Spettro EDS dei cristalli di arsenato di piombo e calcio registrato sullo strato blu del campione CAP17 proveniente da Capena (RM).

Per quanto riguarda l'arsenico, invece, è stato possibile localizzarlo all'interno dello strato vetroso: come già notato da altri autori (Viti *et al.*, 2003; Pradell *et al.*, 2013), esso si presenta nei campioni in esame sotto forma di cristalli di arsenato

di piombo e calcio, generalmente visibili all'interno delle bollosità (figg. 5.1.16÷18). La presenza di arsenico testimonia, quindi, anche in questo caso, un mutamento nella preparazione del pigmento che sembra avvenire proprio nei primi anni del 1500.

Per quanto riguarda la struttura degli strati decorati in blu e in verde, è stato possibile osservare che entrambi gli elementi responsabili della colorazione (cobalto per il blu e rame per il verde) sono dispersi nello strato vetroso, come mostrato rispettivamente nelle figure 5.1.19 e 5.1.20, dove non è possibile identificare particelle di pigmento.

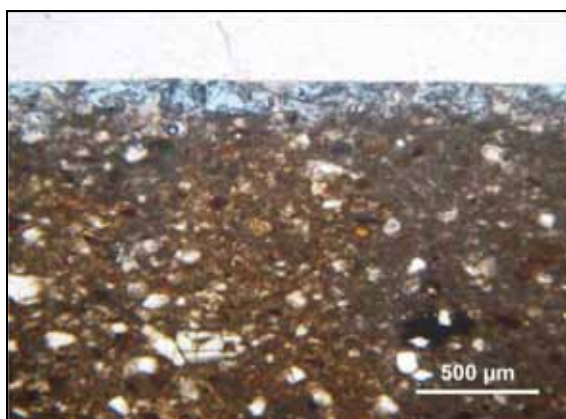


Figura 5.1.19. Campione CAP2 proveniente da Capena (RM). Osservazione al solo polarizzatore - 40x. Strato vetroso blu.

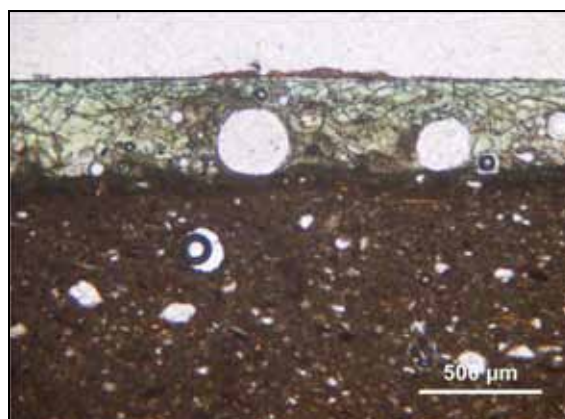


Figura 5.1.20. Campione CAP33 proveniente da Capena (RM). Osservazione al solo polarizzatore - 40x. Strato vetroso verde.

Generalmente, infatti, questi pigmenti risultano dispersi nella fase vetrosa e sono difficilmente identificabili con tecniche quali la spettroscopia Raman, tanto da essere definiti “trasparenti” (Iñáñez *et al.*, 2013; Colomban, 2004b).

Ad ogni modo, per alcuni campioni (CAP 13, CAP 17 e CAP 19) l'analisi micro-Raman ha mostrato la banda a 824 cm^{-1} caratteristica dell'olivina di cobalto ($\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$). In particolare, osservando gli spettri micro-Raman di figura 5.1.21, si individua anche la presenza della banda del quarzo a 464 cm^{-1} e quella della cassiterite a 631 e 778 cm^{-1} .

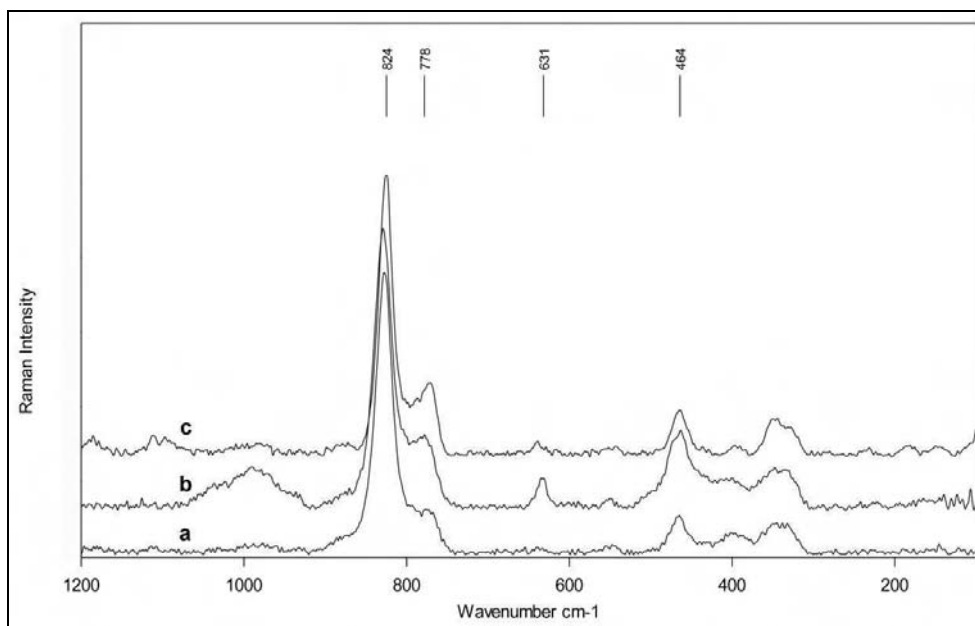


Figura 5.1.21. Spettri micro-Raman relativi alle aree blu dei campioni (a) CAP13, (b) CAP17 e (c) CAP19 provenienti da Capena (RM), in cui si nota la presenza dell'olivina di cobalto (824 cm^{-1}), accompagnata dai segnali di quarzo (464 cm^{-1}) e cassiterite (631 e 778 cm^{-1}).

La presenza di olivina di cobalto può essere associata a fenomeni di supersaturazione, i quali portano alla precipitazione di specie cristalline all'interno dello smalto (Colomban *et al.* 2004a; Colomban 2013); per alcuni

Tabella 5.1.5. Valori risultanti dal calcolo dell' I_p e $v_{\text{max Si-O stretching}}$ per le tonalità verdi e blu dei campioni di maiolica provenienti da Capena (RM).

Campione	Colore	I_p	$v_{\text{max Si-O stretching}}$
CAP 5	Blu	0,50	961
CAP 13	Verde	0,40	969
CAP 14	Blu	0,60	993
CAP 15	Verde	0,37	989
CAP 17	Blu	0,72	1008
CAP 25	Blu	0,24	981
CAP 31	Verde	0,44	985
CAP 33	Verde	0,20	986
CAP 36	Blu	0,61	989
CAP 38	Blu	0,25	972

autori (Vieira Ferreira *et al.* 2013a, 2013b), invece, questo fenomeno si verifica quando la temperatura della fornace è abbastanza elevata da permettere la formazione del silicato di cobalto³.

Per quanto riguarda invece la maggioranza degli

spettri registrati per le tonalità blu e verdi, essi presentano due grosse bande

³ In accordo con questa teoria, Pishch e Rotman (1989), dopo uno studio sistematico sui pigmenti silicatici, affermano che la struttura ortorombica dell'olivina di cobalto inizia a formarsi nell'intervallo di temperatura compreso tra 1000 e 1100 °C.

intorno a 500 e 1000 cm^{-1} : tali segnali sono legati alla matrice vetrosa del rivestimento delle maioliche e corrispondono ri-spettivamente al *bending* e allo *stretching* dei legami Si-O (Colomban, 2004b). Questi segnali sono utilizzabili per lo studio della matrice vetrosa (Colomban *et alii*, 2003, 2006), attraverso il calcolo di un parametro detto indice di polimerizzazione (I_p), dato dal rapporto tra l'area della banda a 500 (A_{500}) e quella a 1000 cm^{-1} (A_{1000}). Tali valori sono stati calcolati per i campioni analizzati e sono riportati nella tabella 5.1.5 insieme a quelli dello *stretching* del legame Si-O (ν_{max}). Quest'ultimo valore è legato al grado di connettività della fase vetrosa ed è influenzato dalla presenza di agenti fondenti (Colomban & Paulsen, 2005; De Ferri *et al.*, 2012).

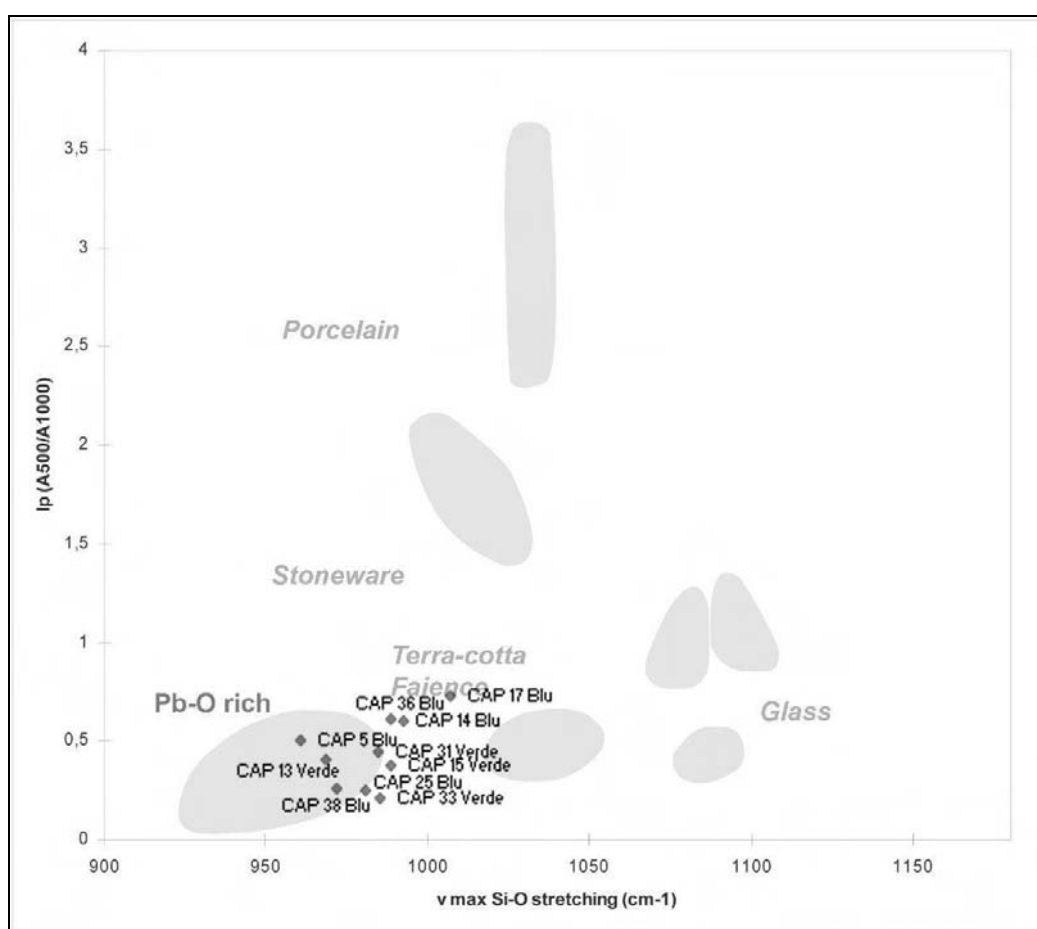


Figura 5.1.22. Valori dello stretching del legame Si-O rispetto all'indice di polimerizzazione I_p degli strati vetrosi relativi ai campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) in rapporto alle aree definite da Colomban *et alii* (2006).

Come mostrato in tabella, i valori dell'Indice di polimerizzazione variano tra 0,20 e 0,72 e sono rappresentati in figura 5.1.22 insieme a quelli riportati per lo *stretching* del legame Si-O. I punti che rappresentano i campioni analizzati ricadono nell'area tipica delle vetrine al piombo, come riportato da Colomban *et alii* (2006). Inoltre, può essere descritta una relazione tra l'indice di polimerizzazione e la temperature di cottura dello smalto o della vetrina, stimando una temperature minore di 700 °C per $I_p < 0,3 \pm 0,5$ e intorno agli 800°C per $0,5 < I_p < 0,8$ (Colomban *et al.*, 2006).

Va segnalato che in questo caso la presenza di agenti coloranti nello smalto potrebbe aver causato una diminuzione dell'indice di polimerizzazione (Pereira *et al.*, 2009), come pure l'ambiente di giacitura dei frammenti potrebbe aver contribuito al degrado dei rivestimenti delle maioliche, abbassando il valore rilevato per l'indice di polimerizzazione (I_p).

Come mostrato in figura 5.1.23, caso a parte e degno di nota tra le tonalità verdi analizzate, è rappresentato dal campione CAP14. Esso infatti, come già rilevato nell'analisi XRF, mostra la contemporanea presenza cobalto e antimonio accompagnati da una piccola quantità di rame (cfr. tabella 5.1.5).

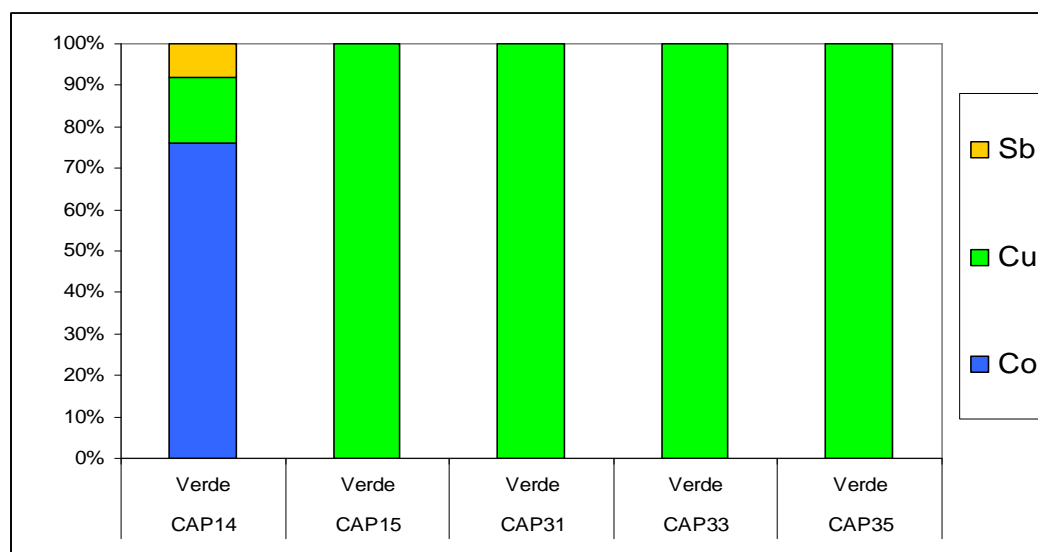


Figura 5.1.23 Confronto tra i cromofori rilevati tramite analisi XRF per i verdi analizzati sulle maioliche provenienti da Capena (RM).

Analogamente, l'analisi micro-Raman (figura 5.1.24) mostra bande relative alla presenza di antimonio di piombo insieme alla banda a 826 cm^{-1} , ascrivibile alla presenza di olivina di cobalto, quindi si può supporre che tale verde sia una miscela delle due componenti, similmente a quanto verificato da Maggetti *et alii* (2009) nell'analisi di una campitura di colore verde opaco di una *faience* francese del XIX secolo.

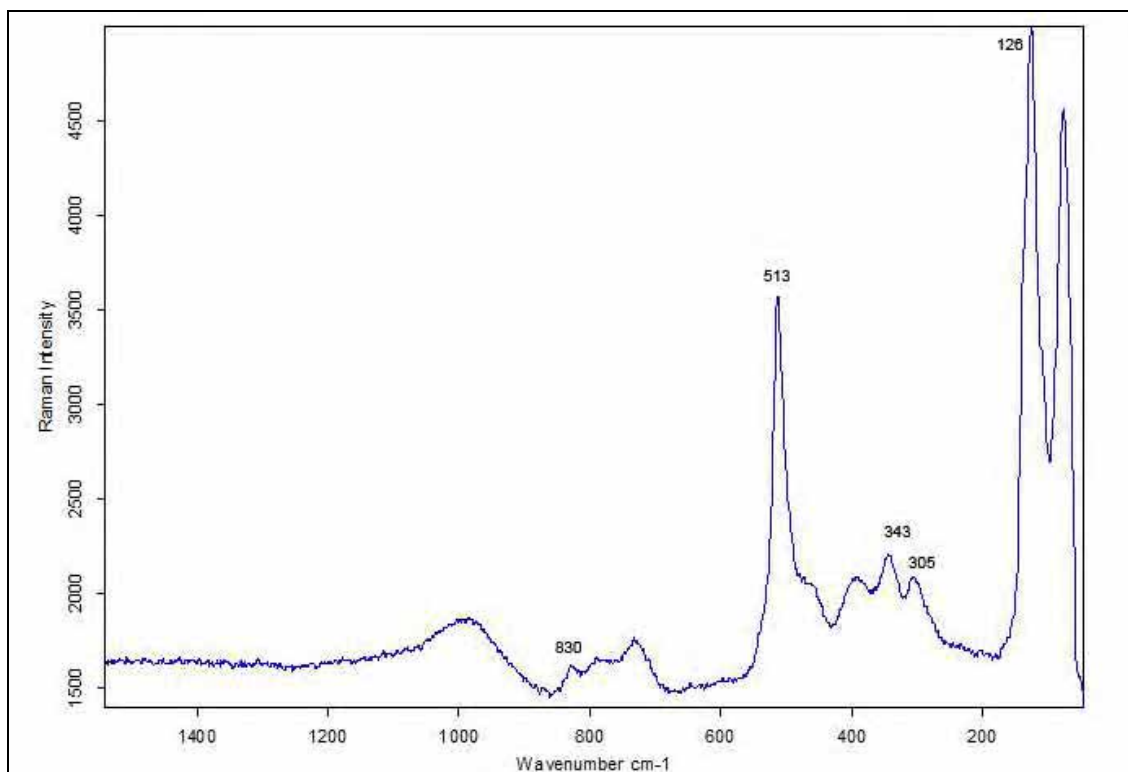


Figura 5.1.24. Spettro micro-Raman della campitura verde del campione CAP14 proveniente da Capena (RM).

La tecnica della riflettografia infrarossa in falso colore ha dato per le tonalità blu e verdi risultati molto interessanti.

Per quanto riguarda le tonalità blu, come evidenziato sopra, esse risultano ottenute con pigmenti a base di cobalto (zaffera): questo pigmento presenta un falso colore rosso (fig. 5.1.25), a volte tendente al porpora, la cui intensità varia in funzione della concentrazione del cromoforo nello strato dipinto.

Nel caso di tonalità blu scuro, ottenute verosimilmente attraverso l'aggiunta di ossidi di manganese, come riscontrato ad esempio nei campioni CAP25, CAP28 e CAP30, il falso colore risultante tende verso tonalità più violacee (fig. 5.1.26).

Al contrario, la presenza o assenza di arsenico collegata alla tecnica di produzione del pigmento sembra non influenzare in alcun modo il falso colore risultante.

Riguardo, invece, la presenza di olivina di cobalto, essa sembrerebbe associata a falsi colori di tonalità più intensa, collegabili con una maggior concentrazione di cobalto nello strato dipinto, che porterebbe quindi alla precipitazione di specie cristalline in seguito a fenomeni di supersaturazione.



Figura 5.1.25. a) fotografia in luce visibile del campione CAP2 proveniente da Capena (RM); b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione: si nota il falso colore rosso associato al blu a base di cobalto.

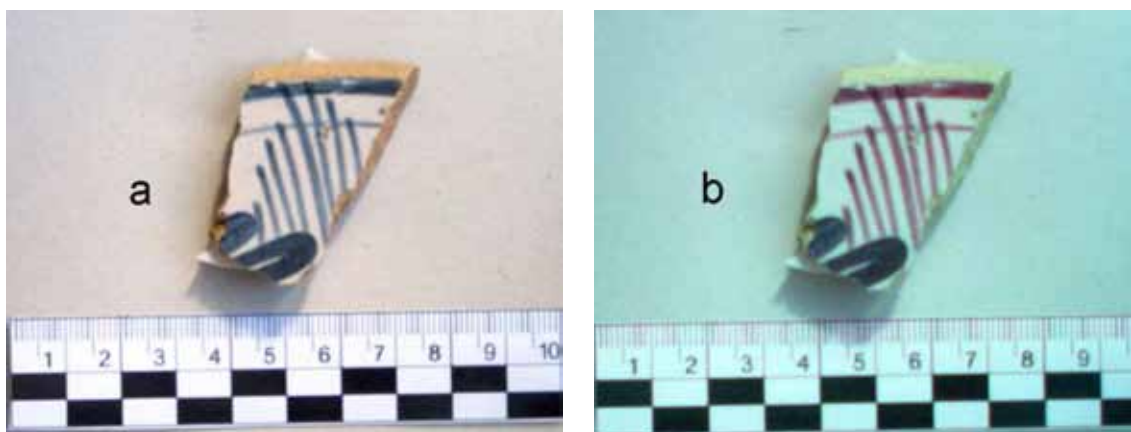


Figura 5.1.26. a) fotografia in luce visibile del campione CAP30 proveniente da Capena (RM); b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione: si nota la tonalità violacea dovuta alla presenza di piccole quantità di manganese.

Per i verdi e gli azzurri/turchesi, ottenuti attraverso l'impiego di pigmenti a base di rame (ramina), il falso colore risultante è invece di tonalità blu-azzurra (fig. 5.1.27).

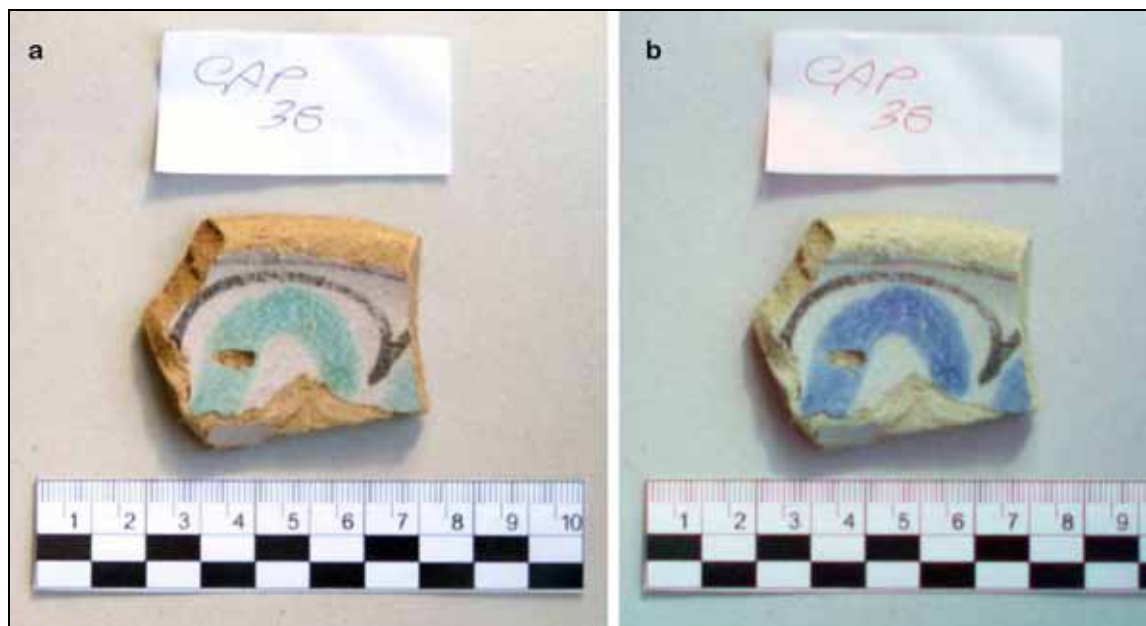


Figura 5.1.27. a) fotografia in luce visibile del campione CAP35 proveniente da Capena (RM); b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione: la decorazione turchese, ottenuta con un pigmento a base di rame, presenta un falso colore blu, mentre il disegno in bruno manganese rimane all'incirca del medesimo colore.

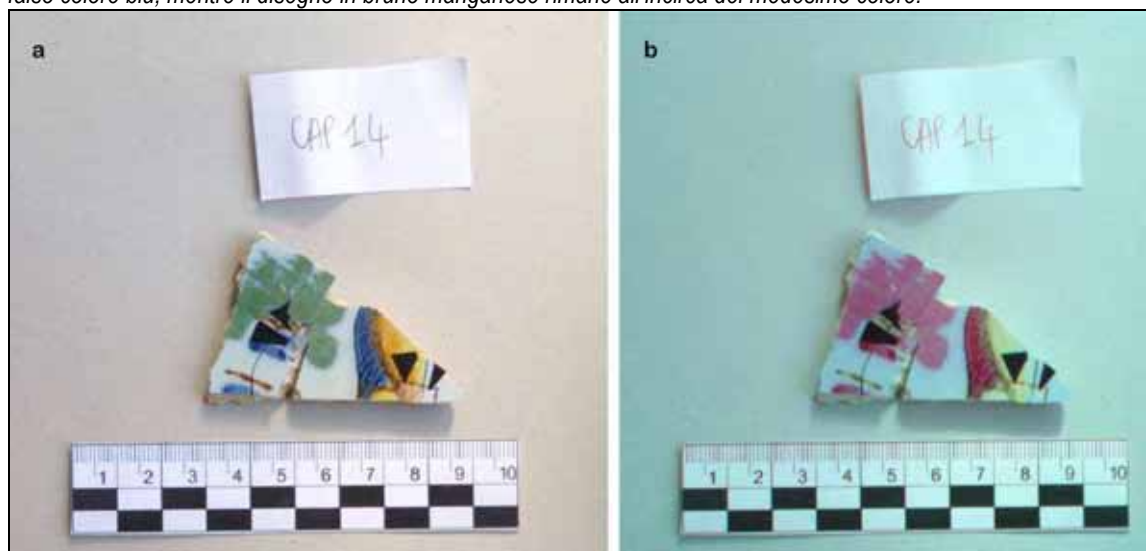


Figura 5.1.28. a) fotografia in luce visibile del campione CAP14 proveniente da Capena (RM); b) fotografia infrarossa in falsi colori dello stesso campione: si nota il falso colore rosa della campitura di colore verde opaco.

Degno di nota è il campione CAP14, in cui il verde sembrerebbe ottenuto attraverso una miscela di blu a base di cobalto e un antimoniato: in questo caso,

infatti, questa tecnica riflettografica rivela la presenza del blu cobalto mostrando un falso colore rosato (fig. 5.1.28), rendendo questo verde distinguibile dagli altri ottenuti con soli pigmenti a base di rame.

Questo risultato mostra il reale valore diagnostico della riflettografia in falso colore, in quanto essa permette di distinguere rapidamente tra colorazioni simili aventi però una composizione chimicamente differente.

Decorazione a lustro metallico

La decorazione a lustro metallico, presente solo nel campione CAP42, pertinente a una maiolica ispano-moresca, è stata indagata per mezzo della fluorescenza a raggi X al fine di stabilirne la composizione. Lo spettro risultante è mostrato in figura 5.1.29, dove è possibile notare la prevalenza dei picchi del piombo, componente dello smalto, accompagnato dal rame e da piccole quantità di ferro. Non si nota invece la presenza di argento e/o di oro, che nelle decorazioni a lustro metallico sono spesso associati al rame, come riportato in letteratura (Padeletti *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2006; Chabanne *et al.* 2008)

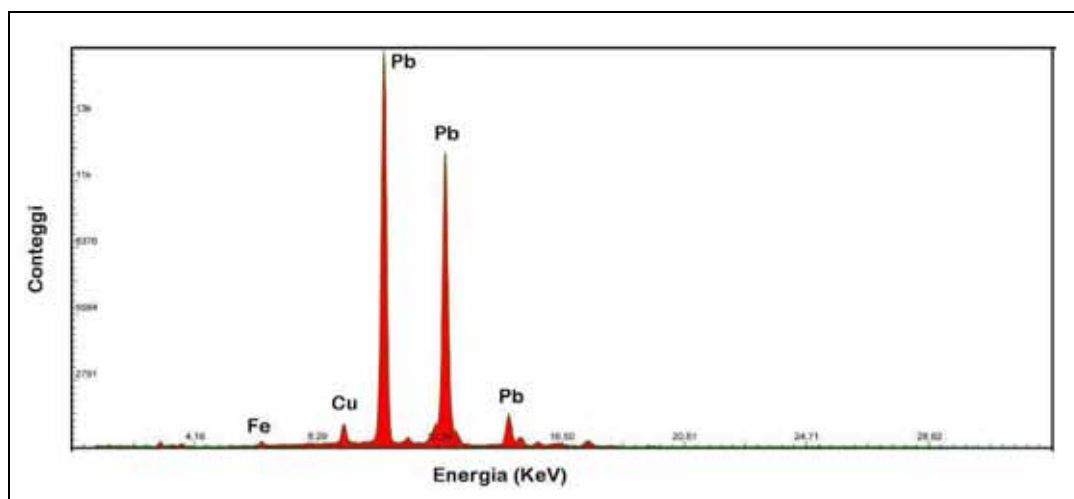


Figura 5.1.29. Spettro XRF registrato sulla decorazione a lustro del campione CAP42 proveniente da Capena (RM).

D'altra parte, è anche vero che la presenza di solo rame nella decorazione è stata riscontrata nei lustri ispano-moreschi (Padeletti *et al.*, 2003). La presenza di ferro, invece, potrebbe essere collegata all'uso della ricetta per la preparazione del lustro descritta dal Piccolpasso, che annovera tra gli ingredienti necessari

per ottenere il lustro (nella sua colorazione rossa) terra rossa, bolo armeno, e *ferretto* di Spagna (CuS).

Note conclusive

Lo studio degli strati di rivestimento esterni del *corpus* di maioliche capenati ha permesso di definirne la composizione e la struttura, nonché di evidenziare le loro variazioni composizionali, che rispecchiano il cambiamento nelle tecniche di preparazione delle materie prime. Mentre i blu, i verdi e i bruni, ottenuti rispettivamente con zafferano, ramina e ossido di manganese, danno luogo a uno strato vetroso omogeneamente colorato, le tonalità gialle e aranciate sono ottenute con pigmenti a base di antimonio di piombo puro o addizionato di ossidi di ferro, che si presentano in strati nettamente riconoscibili nello smalto. Degna di nota è la composizione del verde applicato sul campione CAP14, cui concorrono cobalto, antimonio e una piccola quantità di rame: la sua particolare composizione potrebbe essere spiegata con una differenza sia in termini territoriali che temporali rispetto agli omologhi frammenti di maiolica. Si tratta, infatti, di una produzione ligure del XVIII secolo in cui la composizione del verde appare del tutto coerente con quella di una *faïence* francese del XIX secolo (Maggetti *et al.* 2009).

Questo caso studio ha poi fornito un'occasione per testare le potenzialità della fotografia infrarossa in falso colore applicata alle ceramiche smaltate decorate, confermandone le notevoli potenzialità come metodo non distruttivo per la identificazione dei componenti cromofori delle decorazioni.

E' stato inoltre constatato che la presenza di una vetrina al di sopra degli strati dipinti, come quella evidenziata nei campioni CAP5, CAP13 e CAP25, non influenza la risposta della riflettografia in falso colore. Infatti, seppure il vetro sia considerato un materiale in grado di assorbire la radiazione infrarossa,

l'assorbimento nella regione di nostro interesse, cioè nel vicino infrarosso e in particolare fino a 1100 nm, non sembra essere consistente. A questo proposito, è utile evidenziare come in letteratura la trasmittanza di vetri binari al piombo, o vetri ternari contenenti alcali e piombo, assimilabili quindi per costituenti alle vetrine in studio, sia pari a circa il 90% nell'intervallo spettrale di nostro interesse per spessori di circa 1,5 – 2 mm (Florence *et al.*, 1953). Nel nostro caso lo spessore dello strato di coperta è nettamente inferiore, compreso tra i 20 e i 50 μm , e di conseguenza dovrebbe influire in maniera ancora minore con la trasmissione della radiazione infrarossa.

Tuttavia, al fine di verificare l'assenza di interferenze, si è proceduto a rimuovere lo strato di vetrina in un'area ristretta della superficie dei frammenti di maiolica con coperta per mezzo di piccole mole abrasive e a verificare la risposta di questa area rispetto alla restante superficie del campione. Come visibile in figura 5.1.30, la risposta appare del tutto confrontabile, ad ulteriore conferma che non vi sono interferenze dovute allo strato di vetrina superficiale.

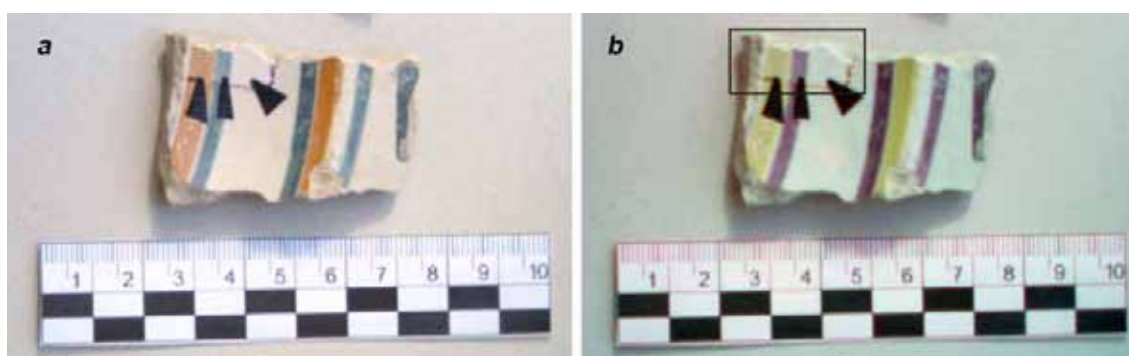


Figura 5.1.30. a) fotografia in luce visibile del campione CAP5 proveniente da Capena (RM); b) fotografia in infrarosso falso colore dello stesso campione dove è evidenziata nel riquadro l'area in cui è stato rimosso lo strato di vetrina esterno.

Attraverso il lavoro di ricerca è stato quindi possibile evidenziare come la riflettografia in falso colore, pur con le limitazioni imposte dal tipo di tecnica, sia in grado di discriminare la presenza di differenti pigmenti all'interno degli strati dipinti, tanto da evidenziare differenze nelle composizioni in maniera molto rapida e intuitiva. A titolo di esempio, si veda la differente risposta

registrata per i verdi a base di rame e per il verde composto principalmente da cobalto e antimonio, i quali presentano un falso colore rispettivamente blu e rosato.

Inoltre, questa metodologia ha dimostrato di poter rilevare in maniera facile e rapida la presenza di pigmenti a base di cobalto nelle decorazioni, che è spesso presente soltanto in piccolissime concentrazioni e disperso all'interno della matrice vetrosa, tanto da essere difficilmente identificabile con tecniche strumentali quali SEM-EDS o spettroscopia micro-Raman.

Di conseguenza, questo metodo di indagine, già utilizzato diffusamente per lo studio di superfici pittoriche tradizionali, si prospetta come un'alternativa non distruttiva, economica e rapida per ottenere delle informazioni preliminari circa la composizione degli strati dipinti di maioliche, anche in vista di sottoporle ad indagini più mirate, e potrebbe rappresentare un valido ausilio nello studio delle collezioni museali, generalmente composte anche da materiali integri e non campionabili.

5.2. Composizione e tecnologia degli impasti ceramici

I risultati ottenuti per la caratterizzazione della composizione e della tecnologia degli impasti ceramici di ogni singolo caso di studio della serie cronologica di riferimento esaminato nel corso della ricerca saranno illustrati in base alla cronologia relativa dei campioni, partendo dai più antichi e proseguendo fino ai più recenti.

5.2.1. Ceramiche dall'insediamento preistorico di Masseria Candelaro (FG)

I campioni provenienti dallo scavo della sezione F del fossato del villaggio di Masseria Candelaro possono essere considerati rappresentativi delle tipologie archeologiche riscontrate nel sito. Una prima classificazione di questi materiali è stata effettuata negli anni '90 da I. Muntoni secondo criteri archeologici e morfologici degli impasti. Sono andate così a configurarsi otto classi differenti (A, B,

C, D, Dv, E, F, X) dove i campioni sono stati raggruppati, come illustrato in tabella 5.2.1.1.

Una prima analisi petrografica, condotta negli anni '90 (Cassano *et al.*, 1995a), ha consentito di dividere i campioni in 4 gruppi principali, identificati come segue:

- Gruppo I: argille marnose non smagate;
- Gruppo II: argille marnose smagate con sabbie calcaree;
- Gruppo III: argille sabbiose smagate con sabbie calcaree;
- Gruppo IV: argille sabbiose non smagate.

Una ulteriore analisi petrografica delle sezioni sottili ha permesso di individuare ulteriori particolarità distintive circa la loro composizione, anche sulla base del confronto con le carte geologiche della zona (Carta Geologica d'Italia – foglio 164) e con i dati disponibili in letteratura (Balenzano *et alii*, 1977).

Tabella 5.2.1.1. Classificazione dei campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG) secondo criteri archeologici e morfologici.

Classe	Descrizione	Campioni
A	Impasto grossolano dal beige rosato al grigio chiaro con inclusi.	1, 2, 3, 71, 72, 73, 141, 142, 143, 211, 212
B	Impasto molto depurato. Superficie brunita e levigata, decorata in rosso.	221, 294
C	Impasto grossolano dal rossiccio al grigio antracite. Superfici brunate e generalmente inornate.	21, 22, 23, 91, 92, 93, 161, 162, 163, 231, 232
D	Impasti di colore rosato, uniforme. Superficie lisciata a stecca e inornata.	Imp. Depurato: 31, 32, 172, 242 Imp. Grossolano: 101, 102, 173
Dv	Impasto decorato di colore rosato – camoscio rosato. Superficie esterna lisciata e inornata, superficie interna macroscopicamente porosa.	33, 103, 171, 241
E	Impasto depurato esente da inclusi di colore giallo-arancio. Superficie esternata lisciata e generalmente inornata.	41, 42, 43, 111, 112, 113, 181, 182, 183
F	Impasto grossolano con inclusi di grosse dimensioni di colore da rosato a grigio-beige. Superfici lisciate e spesso decorate.	121, 122, 191, 192, 193
X	Ceramiche di incerta attribuzione con impasto depurato di colore giallo chiaro-camoscio, esente da inclusi.	61, 131, 132, 133, 271, 291, 293

In particolare, è stato possibile verificare che parte dei campioni presenta al suo interno dei frammenti di roccia o di vetro vulcanico (fig. 5.2.1.1-a), spesso associati a pirosseni. Questa componente in letteratura (Eramo *et alii*, 2004; Laviano e Muntoni, 2006) è generalmente messa in relazione con le argille alluvionali depositate dai numerosi corsi d'acqua della zona (Q³_t), ed è compatibile con la situazione dell'insediamento di Masseria Candelaro, caratterizzata per l'apunto dalla presenza del torrente Candelaro; ciò porterebbe a ipotizzare l'utilizzo di questa argilla, generalmente calcarea, per la realizzazione di alcuni dei campioni in studio.

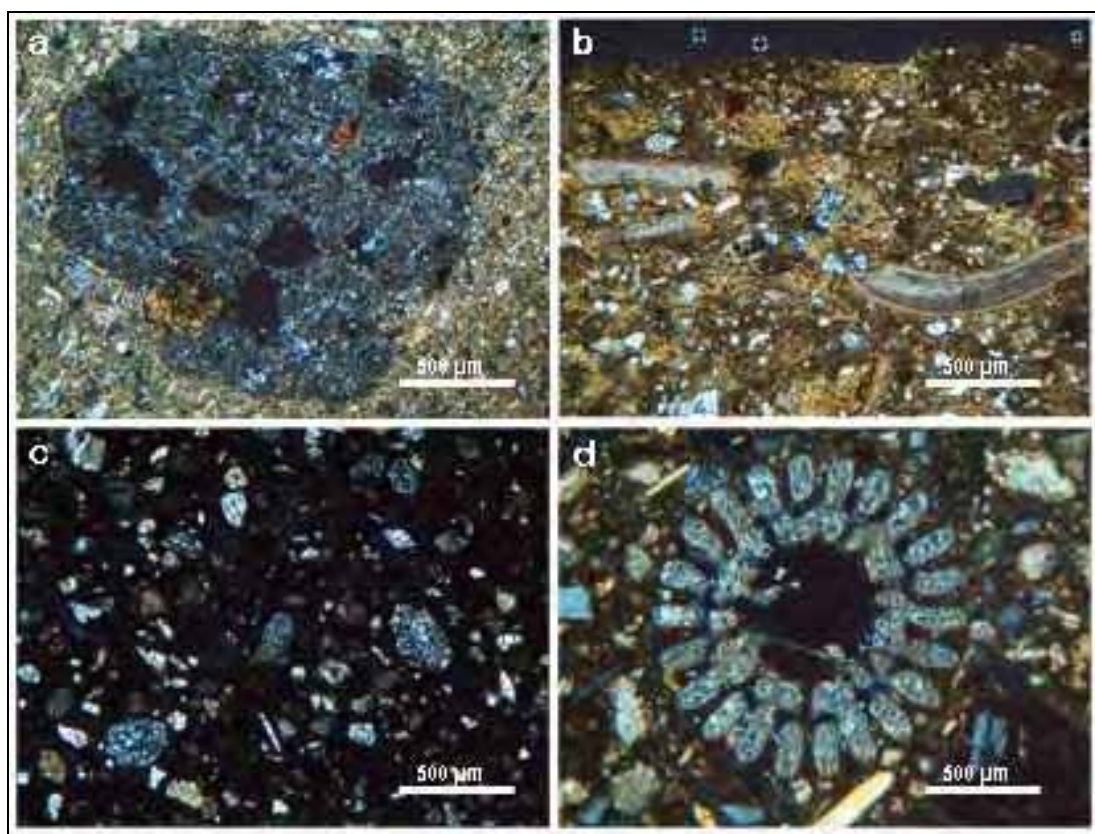


Figura 5.2.1.1. Osservazioni a polarizzatori incrociati dei campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG). (a) Campione MCO241 – 40x; (b) Campione MCO73 – 40x; (c) Campione MCO23 – 40x; (d) Microfossile nel campione MCO171 -200x.

L'utilizzo di argille calcaree appare comunque generalizzato, ad eccezione dei campioni 23, 92, 93 e 232, nei quali non si individuano cristalli di calcite all'interno della matrice del corpo ceramico (fig. 5.2.1.1-c). Per quanto riguarda la matrice, infatti, si osservano sia situazioni di inattività o di debole attività ottica,

sia situazioni di moderata attività riferibile alla frazione illitica, che fanno ipotizzare differenti temperature di cottura. La presenza di macrofossili quali resti di bivalve (fig. 5.2.1.1-b), e microfossili (fig. 5.2.1.1-d) quali globigerine, echinoidi, rotalie, ecc. è in linea con la composizione dei depositi argillosi sabbiosi e marnosi individuabili in zona; inoltre, il ritrovamento di questo particolare tipo di microfauna è coerente con la composizione delle argille grigio-azzurre subappennine affioranti nella stessa zona (PQ_a).

La presenza di selce in numerosi campioni è stata riscontrata anche in letteratura per ceramiche provenienti dallo stesso sito (Cassano *et alii*, 1995b), dove viene ipotizzata una sua aggiunta intenzionale in qualità di smagrante. Tale componente viene inoltre collegata principalmente a manufatti impressi o bruniti nel sito di Ponte di Corvo (Mannoni, 1983), ma in questo caso essa appare in pressoché tutte le tipologie ceramiche in studio.

La depurazione degli impasti appare diversificata a seconda dei campioni, i quali presentano una granulometria degli inclusi variabile da fine a grossolana. Anche la classazione degli inclusi è molto variabile ed è influenzata soprattutto dalla presenza di grossi frammenti di bivalve all'interno degli impasti. La presenza di inclusi varia tra circa il 10% e il 50%, in base alla depurazione più o meno spinta subita dalle argille utilizzate e dall'eventuale aggiunta di una frazione smagrante.

La porosità degli impasti è caratterizzata principalmente da vuoti di forma irregolare, accompagnati in qualche caso da vuoti planari e cilindrici da ritiro.

Tabella 5.2.1.2. Risultati dell'analisi petrografica in sezione sottile dei campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG).

Campione	Colore	Omogeneità	Calcite in matrice	Attività ottica	Forma dei vuoti	% Inclusi	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quarzo policristallino	Selce	Calcite	Roccia Calcareo	Macrofossili	Microfossili	ARF (Argillaceous Rock Fragments)	Miche	Plagioclasti	K-feldspati	Ossidi di ferro	Roccia vulcanica	Roccia ignea intrusiva	Pirosseno	Arenaria a cemento calcareo
MCO/002	arancio bruno chiaro	omogenea	x	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	38	Sub-angoloso	Arrotondato	grossolana	spazio singolo	Poco classificati	x				x	x	x		x							
MCO/003	bruno chiaro variegato più scuro	disomogenea	x	Moderatamente attiva	canali e vuoti di forma irregolare	22	Sub-angoloso	Arrotondato	grossolana	spazio singolo	Mal classificati	x		x		x	x	x			x	x					
MCO/021	bruno chiaro e scuro in superficie	abbastanza omogenea	x	Moderatamente attiva	pochi canali	26	Angoloso	Sub-angoloso	medio fine	spazio singolo	Ben classificati	x	x			x		x	x	x		x					
MCO/022	bruno	omogenea	x	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	29	Angoloso	Arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classificati	x			x	x		x		x	x		x				
MCO/023	bruno scuro	omogenea		Inattiva	vuoti planari e vuoti di forma irregolare	26	Angoloso	Sub-arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Moderatamente classificati	x	x	x		x		x		x	x	x	x				
MCO/031	giallo bruno	omogenea	x	Moderatamente attiva	pochi di forma irregolare	29	Sub-angoloso	Arrotondato	Medio grossolana	ravvicinata	Poco classificati	x	x	x	x	x	x	x			x	x					
MCO/032	giallo-bruno	omogenea	x	Altamente attiva	vuoti di forma irregolare	30	Angoloso	Arrotondato	grossolana	spazio singolo	Poco classificati	x	x	x		x	x	x		x	x					x	
MCO/033	bruno chiaro	omogenea	x	inattiva	vuoti di forma irregolare	19	Sub-angoloso	Arrotondato	media	ravvicinata	Moderatamente classificati	x	x	x		x		x	x	x				x			
MCO/041	bruno chiaro	omogenea	x	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	16	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	fine	doppio spazio	Ben classificati	x				x			x								
MCO/042	bruno chiaro	omogenea	x	Debolmente attiva	rari canali	13	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	medio fine	spazio singolo	Ben classificati	x	x			x			x	x							
MCO/043	bruno	omogeneo	x	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	30	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	medio fine	spazio singolo	Ben classificati	x				x				x							

I valori percentuali della porosità sono anch'essi variabili, come mostrato in tabella 5.2.1.3, dove si riportano i risultati delle analisi porosimetriche effettuate su un gruppo di campioni tramite porosimetria a mercurio (Cassano *et al.*, 1994), confrontati con i valori stimati per gli stessi campioni per mezzo dell'analisi di immagine. A tale scopo sono state utilizzate immagini derivanti dall'analisi petrografica, partendo comunque dal presupposto che quest'ultimo metodo sottostima il valore reale della porosità totale, essendo risolvibili al microscopio soltanto pori di dimensione superiore a 10 μm . Il limite massimo dimensionale è stato invece considerato di circa 2 mm, dato dal campo visivo del microscopio al minimo ingrandimento disponibile, cioè 40x.

Tabella 5.2.1.3. Valori di porosità per i campioni in studio provenienti da Masseria Candelaro (FG) stimati attraverso analisi di immagine e porosimetria a mercurio.

Campione	Porosità IMG%	Porosità Hg%
3	9	30,09
21	7	22,66
22	6	21,66
23	11	25,81
31	5	32,92
32	13	19,49
33	2	29,13
42	6	17,80
141	22	24,93
161	12	19,37
171	6	28,96
173	10	26,50
181	5	34,07
183	9	31,52
192	8	18,94
211	10	30,40
232	20	13,17
241	11	30,37
242	8	22,90
271	10	30,56

Compatibilmente con le dimensioni delle sezioni sottili, sono state analizzate per ogni campione le immagini riferibili a quattro differenti aree contigue, esaminate a 40x, e la porosità è stata calcolata mediando i valori ottenuti sulle singole immagini, in modo tale da ottenere dei valori il più possibile rappresentativi del campione. Le immagini sono state ottenute a polarizzatori incrociati con lamina compensatrice inserita, in modo da esaltare la porosità, e sono state processate attraverso i programmi *ImageJ* e *JMicroVision*.

Come precedentemente detto e mostrato nel grafico in figura 5.2.1.2, i valori di porosità percentuale ottenuti con questa metodica sono risultati essere generalmente minori di quelli ottenuti con la porosimetria a mercurio.

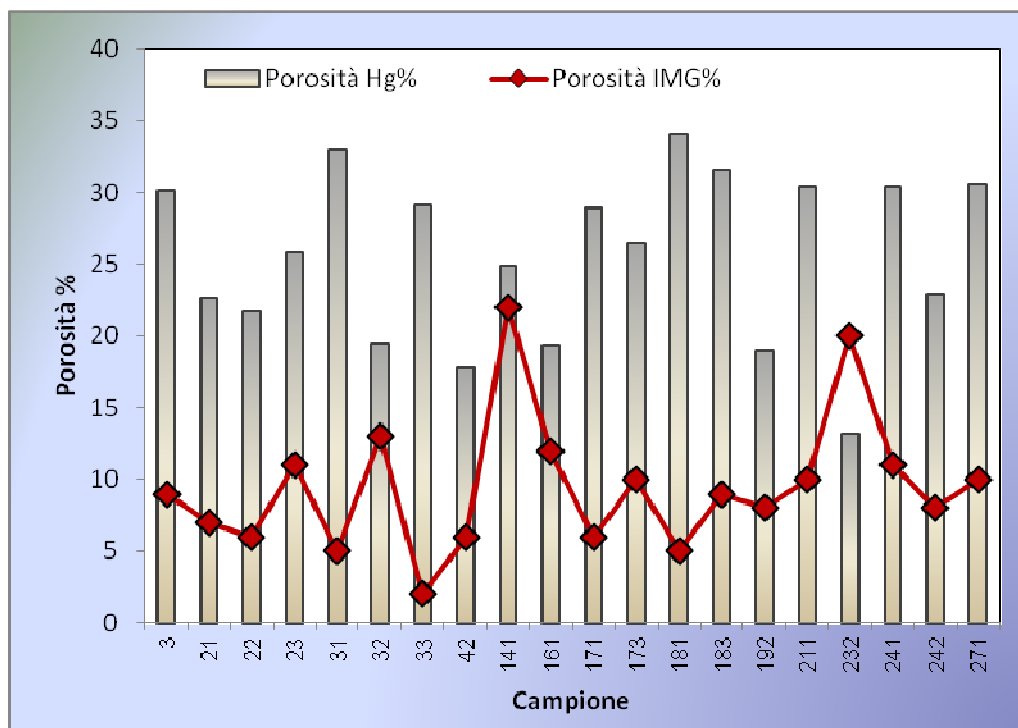


Figura 5.2.1.2. Valori di porosità ottenuti tramite porosimetria a mercurio confrontati con quelli ottenuti attraverso analisi di immagine per i campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG).

Tuttavia, osservando il confronto tra i tracciati dell'analisi porosimetrica e la distribuzione delle dimensioni dei pori determinate attraverso analisi di immagine (fig. 5.2.1.3) è possibile notare come in effetti le due metodiche forniscano informazioni complementari su frazioni porosimetriche differenti. In particolare, mentre la porosimetria a mercurio misura la porosità aperta dei campioni con limiti dimensionali del raggio dei pori compresi tra 10 e 1.000.000 di Angstrom (1 nm – 0,1 mm), nel caso dell'analisi porosimetrica mediante analisi di immagine si vanno a considerare tutti i pori (chiusi o aperti) aventi un diametro compreso tra 10 μm e circa 2 mm.

E' stato inoltre possibile osservare come una distribuzione porosimetrica addensata attorno a valori bassi del raggio dei pori caratterizza generalmente gli impasti a granulometria più fine, mentre quelli più grossolani presentano solitamente una distribuzione del raggio dei pori più ampia e presenza di pori di maggiori dimensioni.

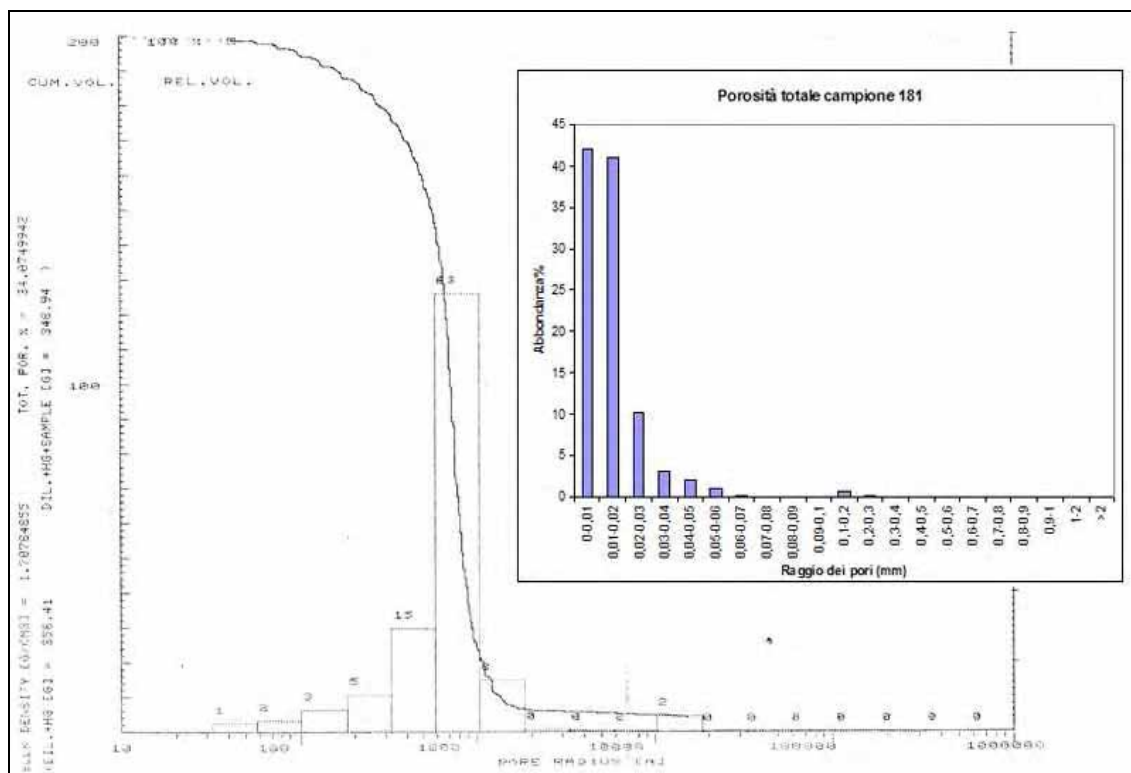


Figura 5.2.1.3. Confronto tra la distribuzione dei pori rilevabile con analisi di porosimetria a mercurio (sullo sfondo) e analisi di immagine (in primo piano) per il campione MCO181 proveniente da Masseria Candelarò (FG).

La composizione mineralogica dei campioni è stata determinata mediante analisi diffrattometrica (XRD), i cui risultati sono riportati in tabella 5.2.1.4.

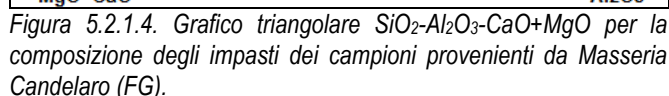
Mentre la calcite e il quarzo sono pressoché ubiquitari, perché componenti fondamentali delle argille e degli smagranti, la presenza dei riflessi riferibili alle miche/illiti compare soltanto in alcuni campioni, per quali è possibile ipotizzare la presenza di tracce di materiale argilloso residuo. Molto importante è anche la presenza di gehlenite, che è presente prevalentemente nelle ceramiche più depurate e testimonia il raggiungimento di temperature di cottura abbastanza elevate di minimo 800°C.

Tabella 5.2.1.4. Risultati dell'analisi diffrattometrica per campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG).

Campione	Quarzo	Calcite	Plagioclasti	K-feldspati	Gehlenite	Miche/Illiti
MCO/001	++	+++	+			tr
MCO/002	+++	++	tr			tr
MCO/003	++	+++	tr	tr		
MCO/021	+++	++	+			tr
MCO/022	+++	+++	+			tr
MCO/023	+++	+	++			tr
MCO/031	+++	+++	+			
MCO/032	++	+++	tr			tr
MCO/033	+++	+++	+		+	
MCO/041	+++	++	+		+	
MCO/042	+++	+	+	+	+	
MCO/061	+++	+	+		tr	
MCO/071	+++	+++	++		tr	
MCO/072	+++	+++	+		tr	
MCO/073	++	+++	+			
MCO/091	+++	++	+			
MCO/092	+++	++	+			
MCO/093	+++	+	+			tr
MCO/101	+++	+++	+			tr
MCO/102	++	+++	tr		tr	tr
MCO/103	+++	++	+		tr	
MCO/111	+++	+	+		+	
MCO/112	+++	+	+		+	
MCO/113	+++	+	+		+	
MCO/121	++	+++	+		+	
MCO/122	++	+++	+		+	
MCO/131	+++		tr			
MCO/132	+++	+++	tr		tr	tr
MCO/141	+++	++	+			
MCO/143	++	+++	tr			
MCO/162	++	+++	+			
MCO/163	+++	+++	+			tr
MCO/171	+++	+++	+			tr
MCO/172	+++	+++	+			tr
MCO/173	++	+++	tr			
MCO/181	+++	++				tr
MCO/182	+++	+	+			
MCO/183	+++	+++	+			+
MCO/191	+++	++	tr			
MCO/192	+++	+++	tr			
MCO/211	+++	+++	tr			
MCO/212	+++	+++	+			
MCO/231	++	+++	+			
MCO/232	+++	tr	+			+
MCO/241	+++	++	+			+
MCO/242	+++	+++	+			
MCO/271	+++	++	+		tr	
MCO/293	+++	+	+		+	
MCO/294	+++	+++	tr			tr

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso; (tr)=tracce.

possibile avere una visione generale della composizione degli impasti.



Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeOx _{tot}	Totale
3	0,9	2,1	13,0	47,2	0,3	0,3	2,7	26,8	0,9	0,0	5,7	100,0
21	1,3	2,6	14,7	56,8	0,0	0,0	3,7	14,5	0,6	0,0	5,7	100,0
22	1,2	1,8	11,5	52,8	0,7	0,2	2,9	23,8	0,4	0,0	4,7	100,0
23	1,4	1,3	14,1	69,1	0,2	0,0	3,9	4,6	0,4	0,2	4,8	100,0
31	1,5	1,4	11,5	51,6	0,0	0,2	3,5	24,5	0,5	0,2	5,1	100,0
32	0,8	2,4	11,7	46,1	0,6	0,2	3,0	30,0	0,6	0,0	4,6	100,0
33	1,0	1,7	13,1	51,8	0,9	0,0	3,2	22,1	0,6	0,3	5,3	100,0
42	1,4	2,4	14,3	53,2	0,2	0,0	2,6	19,3	0,6	0,0	6,0	100,0
141	1,2	1,9	11,9	46,6	0,3	0,2	3,5	28,8	0,6	0,0	5,0	100,0
161	1,3	1,5	13,0	62,2	0,0	0,2	3,5	13,0	0,4	0,0	4,8	100,0
171	1,5	2,8	12,3	51,7	0,0	0,0	3,1	22,9	0,6	0,2	4,8	100,0
173	1,2	1,9	12,3	47,0	0,0	0,6	3,0	28,2	0,5	0,0	5,4	100,0
181	1,3	2,5	16,4	55,0	0,6	0,3	4,6	12,5	0,8	0,0	6,0	100,0
183	1,0	2,3	14,2	53,6	0,4	0,0	3,2	18,5	0,7	0,0	6,1	100,0
192	1,1	1,7	10,8	47,7	0,3	0,3	2,9	30,2	0,5	0,4	4,2	100,0
211	0,6	1,7	11,2	47,0	0,2	0,0	2,3	32,3	0,2	0,2	4,3	100,0
232	0,8	2,3	17,3	66,0	0,0	0,0	3,7	2,0	1,0	0,2	6,7	100,0
241	0,8	1,9	14,3	56,3	0,2	0,0	3,4	16,7	0,5	0,3	5,6	100,0
242	0,7	2,3	12,0	46,3	0,0	0,3	3,1	29,8	0,6	0,0	4,8	100,0
271	0,6	1,9	13,9	53,7	0,4	0,2	2,7	19,8	0,5	0,4	6,0	100,0
294	1,3	2,1	14,1	53,6	0,4	0,0	3,3	18,8	0,8	0,0	5,6	100,0

In particolare, è stato possibile verificare come i campioni 23 e 232 differiscano notevolmente dagli altri a causa del loro basso contenuto in CaO ($\text{CaO} < 5\%$), tale da farli identificare come ottenuti con una argilla non calcarea. In effetti, anche

all'osservazione petrografica questi campioni non presentavano calcite all'interno della matrice del corpo ceramico. Questo tipo di argilla, nota con il nome di "Terre Rosse", sebbene molto meno diffuso, è comunque disponibile in Puglia nell'area circostante Masseria Candelaro sottoforma di piccoli affioramenti in depositi eluviali e colluviali, indicati con la sigla (dc) nel Foglio N° 164 Foggia, della Carta Geologica Nazionale.

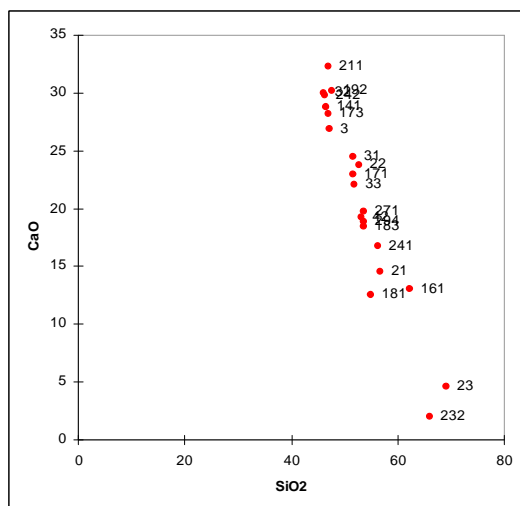


Figura 5.2.1.5. Diagramma di dispersione SiO₂-CaO (wt%) per la composizione degli impasti dei campioni di Masseria Candelaro (FG).

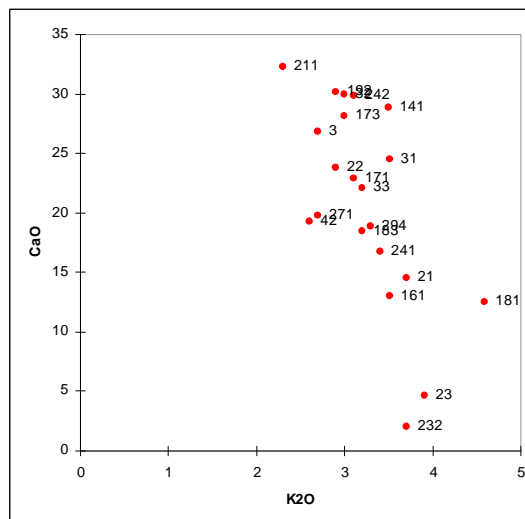


Figura 5.2.1.6. Diagramma di dispersione K₂O-CaO (wt%) per la composizione degli impasti dei campioni di Masseria Candelaro (FG).

I restanti campioni vanno invece a formare tre piccoli gruppi, caratterizzati da una variazione lineare del contenuto in SiO₂ e CaO. La composizione degli impasti risulta comunque fortemente influenzata da un'alta percentuale di ossido di calcio, legato

sia alle argille di natura calcarea, sia agli eventuali smagranti aggiunti all'impasto. Questa caratteristica è meglio apprezzabile osservando i diagrammi di dispersione SiO₂-CaO e K₂O-CaO, rispettivamente in figura

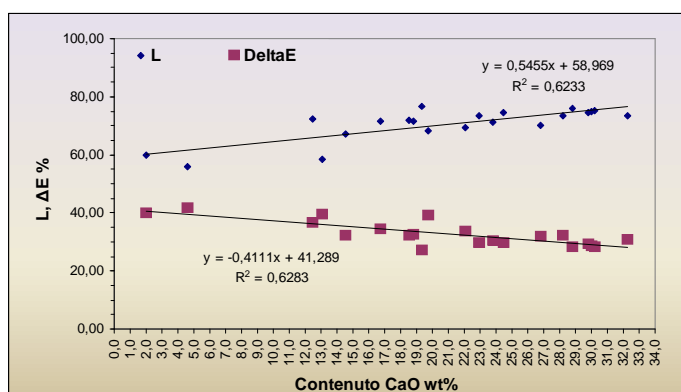


Figura 5.2.1.7. Diagramma di dispersione per i valori del contenuto in ossido di calcio rispetto alla luminosità (L) e al ΔE dei campioni di Masseria Candelaro (FG).

5.2.1.5 e 5.2.1.6. Ancora una volta i campioni 23 e 232 risultano formare un gruppo a parte rispetto ai restanti campioni, mentre il campione 181 presenta il contenuto in calcio più basso tra i campioni ottenuti con argille calcaree e appare distaccato dagli altri per un maggior contenuto in ossido di potassio. Attraverso l'analisi petrografica è stato infatti possibile evidenziare l'utilizzo di una argilla marnosa molto depurata smagrata con piccole quantità di sabbia silicea.

Gli stessi campioni sottoposti ad analisi della composizione chimica sono stati inoltre sottoposti ad analisi colorimetrica: i valori di $L^*a^*b^*$ sono riportati in tabella 5.2.1.6 insieme al valore del ΔE , calcolato come differenza rispetto al bianco.

Come mostra la figura 5.2.1.7, il contenuto di ossido di calcio in-

Tabella 5.2.1.6. Coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ e ΔE per i campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG).

Campione	L	a	b	ΔE
003	70,18	3,15	18,97	31,91
021	67,20	1,03	13,94	32,23
022	71,00	1,58	17,61	30,38
023	55,73	0,18	6,09	41,76
031	74,40	3,80	20,82	29,60
032	74,74	2,99	19,29	28,30
033	69,17	5,05	20,16	33,65
042	76,64	2,46	19,88	27,12
141	75,82	3,60	20,51	28,28
161	58,51	1,17	10,09	39,58
171	73,49	2,52	19,79	29,55
173	73,41	5,54	23,34	32,23
181	72,16	7,96	27,69	36,53
183	71,79	3,24	21,54	32,01
192	75,02	3,08	19,23	28,06
211	73,24	4,49	20,99	30,72
232	59,85	2,64	15,09	39,63
241	71,59	4,22	24,78	34,30
242	74,37	3,47	20,16	29,17
271	68,11	8,08	27,18	39,14
294	71,44	4,52	21,43	32,41

fluenza il colore degli impasti, con particolare riferimento al suo grado di bianco, valutabile attraverso il valore della luminosità. Al contrario, il contenuto in ossidi di ferro sembra influenzare molto poco il colore degli impasti (fig. 5.2.1.8) i quali, al contrario, si concentrano in un insieme abbastanza ristretto, essendo il loro colore determinato prevalentemente dall'atmosfera di cottura.

Note conclusive

Lo studio delle ceramiche provenienti dal sito neolitico di Masseria Candelaro ha permesso di definire la composizione e le caratteristiche tecnologiche delle produzioni prese in considerazione dalla campionatura.

Le materie prime utilizzate sono risultate essere coerenti con quelle disponibili in zona: argille alluvionali, argille subappennine grigio-azzurre e, in misura minore, depositi colluviali ed eluviali noti come “terre rosse” sono compatibili con quelli utilizzati per la fabbricazione dei manufatti ceramici analizzati. Una differente

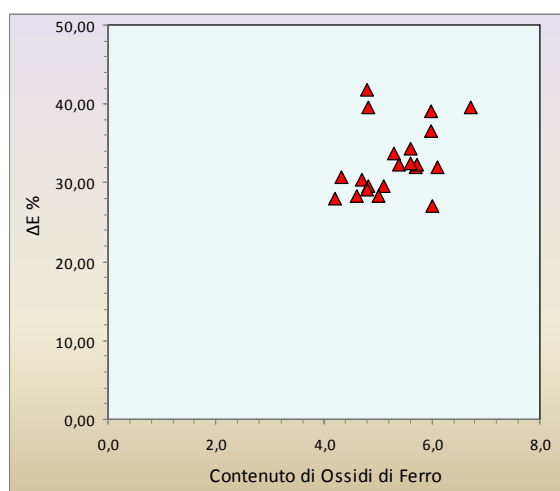


Figura 5.2.1.8. Diagramma di dispersione del contenuto in ossidi di ferro rispetto al ΔE per i campioni provenienti da Masseria Candelaro (FG).

tecnologia di produzione è ravvisabile nelle ceramiche in studio: tracce di minerali argillosi rivelate tramite analisi XRD e una matrice otticamente attiva testimoniano temperature di cottura al di sotto dei 500°C; al contrario, l'assenza di attività ottica della matrice accompagnata dalla presenza di gehlenite, un prodotto di neoformazione, testimoniano il raggiun-

gimento di temperature elevate, intorno agli 800°C. Le temperature maggiori sono generalmente raggiunte nelle tipologie ceramiche più depurate (figuline e pareti sottili), che fanno parte delle produzioni di migliore qualità.

5.2.2. Ceramiche dall'insediamento megalitico di Capo Ferrato (CA)

Date le condizioni molto frammentarie dei campioni non è stato possibile interpretare i risultati facendo riferimento alle loro forme ceramiche.

Tuttavia, sulla base delle osservazioni petrografiche è stato possibile suddividere i campioni in gruppi aventi differenti caratteristiche composizionali.

Fabric Capo Ferrato A (fig. 5.2.2.1) contenente rocce ignee intrusive (campioni CFS1-CFS6, CFS8, CFS10, CFS12, CFS14), caratterizzata dalla presenza di rocce ignee intrusive acide e da minerali a esse collegati, quali quarzo, plagioclasio e K-feldspati. Il quarzo presenta a volte una tessitura micrografica o mimerchitica, ambedue tipiche di rocce intrusive acide, mentre i feldspati presentano in genere un'alterazione in sericite. In un solo caso (campione CFS6) si notano numerosi frammenti di microgra-

nito. La percentuale di inclusi è variabile tra il 25 e il 60%, a seconda della granulometria (da molto grossolana a media) e dalla loro spaziatura (da ravvicinata a spazio doppio): essi sono generalmente di forma angolosa – sub-arrotondata, generalmente poco o mal classati, a eccezione del campione CFS12 che si presenta moderatamente classato. La porosità è molto scarsa, variabile tra il 3 e il 10%, composta da vuoti planari e di forma irregolare. La matrice, generalmente omogenea, di colore variabile tra l'arancio-bruno e il rosso-bruno, presenta una alta o moderata attività ottica per i campioni a granulometria grossolana, mentre è debolmente attiva o inattiva per i campioni a granulometria media.

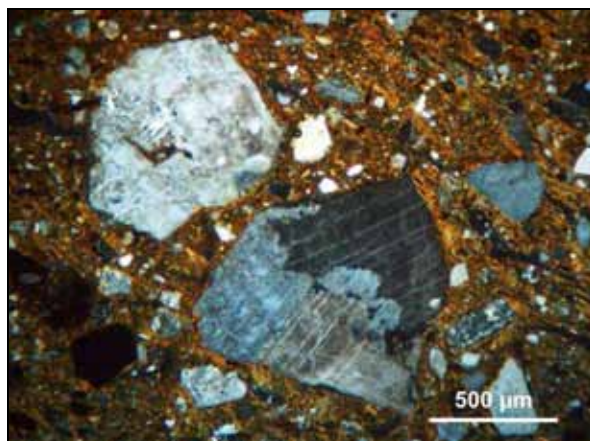


Figura 5.2.2.1. Campione CFS3 proveniente da Capo Ferrato (CA). Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x

La porosità è molto scarsa, variabile tra il 3 e il 10%, composta da vuoti planari e di forma irregolare. La matrice, generalmente omogenea, di colore variabile tra l'arancio-bruno e il rosso-bruno, presenta una alta o moderata attività ottica per i campioni a granulometria grossolana, mentre è debolmente attiva o inattiva per i campioni a granulometria media.

Fabric Capo Ferrato B (fig. 5.2.2.2.) contenente sabbia silicea (campioni CFS9 e CFS13), caratterizzata dalla presenza di una sabbia silicea di granulometria medio-fine, composta principalmente da quarzo e plagioclasio con raro pirosseno. La percentuale di inclusi, moderatamente classati, di forma da sub-angolosa ad arrotondata, varia tra il 15 e il 35% a seconda che la spaziatura sia doppia o singola.

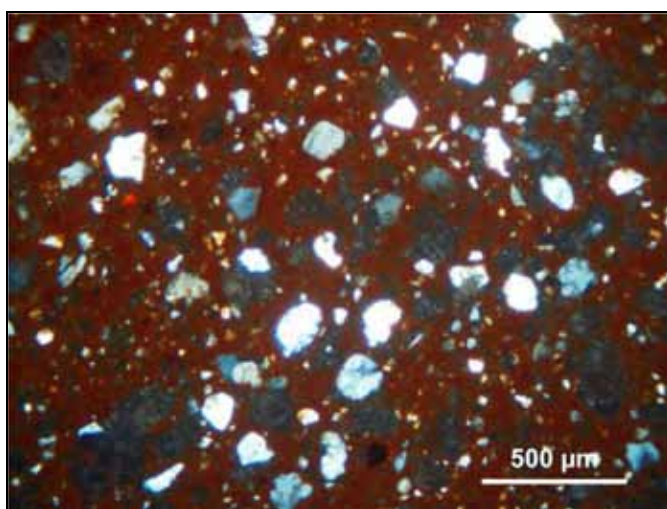


Figura 5.2.2.2. Campione CFS13 proveniente da Capo Ferrato (CA). Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

La porosità è variabile tra il 20% per il campione CFS9, composta da vuoti planari e di forma irregolare, e il 2% per il campione CFS13, dove è appena distinguibile al microscopio polarizzatore. La matrice di colore bruno o rosso-bruno non presenta attività ottica.

Fabric Capo Ferrato C (fig. 5.2.2.3) contenente rocce metamorfiche scistose (campione CFS7), di granulometria medio-grossolana, si differenzia per la presenza di frammenti di metamorfiti di tipo scistoso, composte da quarzo e miche. La percentuale di inclusi, di forma da sub-angolosa a sub-arrotondata e disposti secondo una spaziatura singola, è pari al 45%. Oltre ai frammenti di roccia metamorfica si annoverano tra le inclusioni, poco classate, anche quarzo e miche, nonché residui vegetali non combustibili. La porosità, composta da vuoti planari, si attesta intorno al 3%, mentre la matrice, di colore bruno, è debolmente attiva.

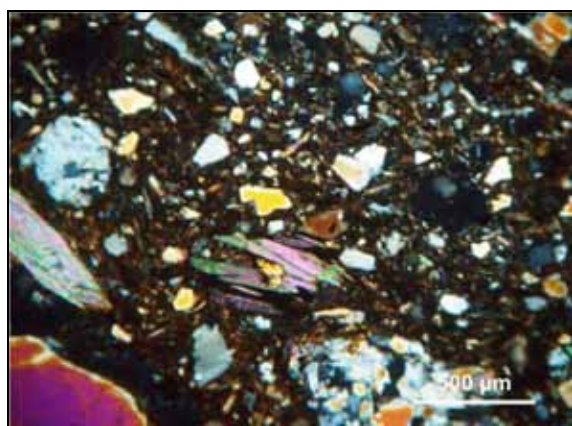


Figura 5.2.2.3. Campione CFS7 proveniente da Capo Ferrato (CA). Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

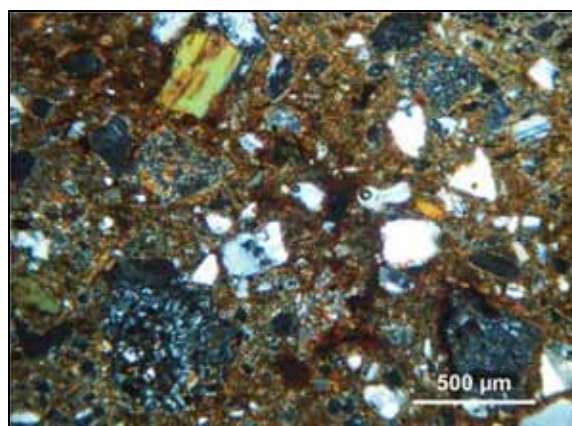


Figura 5.2.2.4. Campione CFS11 proveniente da Capo Ferrato (CA). Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

Fabric Capo Ferrato D (fig. 5.2.2.4) contenente orneblenda e vulcaniti porfiriche con plagioclasti zonati (campione CFS11) è caratterizzata dalla presenza di questi componenti insieme a quella di quarzo e plagioclasti. La percentuale di inclusi è pari al 45%; essi sono poco classati, con granulometria medio-grossolana, di forma sub-angolosa – sub-arrotondata e mostrano una spaziatura ravvicinata. La porosità è composta da vuoti planari e si attesta intorno al 5%, mentre la matrice, di colore bruno, mostra una debole attività ottica.

Tabella 5.2.2.2. Risultati della microanalisi EDS per i plagioclasti sulla sezione sottile del campione CFS11 proveniente da Capo Ferrato (CA). Valori espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$). A lato la percentuale in anortite (X_{an}).

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO _{xtot}	Totale	X _{an}
Plag1	5,5	28,6	56,7	0,3	8,9	0,0	100,00	0,61
Plag2	5,3	26,4	58,8	0,8	8,3	0,4	100,00	0,58
Plag3	5,4	25,5	59,6	0,8	7,8	0,9	100,00	0,56
Plag4	5,1	24,8	61,0	0,8	7,9	0,4	100,00	0,57
Plag5	4,7	28,6	56,6	0,0	9,7	0,4	100,00	0,67

Al fine di definire in maniera più accurata la natura della roccia vulcanica riscontrata nel campione CFS11, è stata eseguita una analisi SEM-EDS sulla sezione sottile. Sono stati analizzati i fenocristalli di plagioclasio zonato visibili in sezione (le misure sono riportate in tabella 5.2.2.2), i quali hanno mostrato una percentuale in anortite (X_{an}) variabile tra lo 0,56 e lo 0,67, quindi si collocano nel campo tipico della labradorite.

L'analisi dei cristalli di orneblenda (tabella 5.2.2.3) ha confermato il riconoscimento petrografico e ha permesso di riconoscerne la varietà, in quanto essa mostra una composizione compatibile con l'orneblenda verde come riportato in Negretti (2003).

Tabella 5.2.2.3. Risultati della microanalisi EDS per l'orneblenda sulla sezione sottile del campione CFS11 proveniente da Capo Ferrato (CA). Valori espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
Orneb1	1,7	12,1	11,9	48,2	0,6	10	1,1	0,6	13,7	100,0
Orneb2	1,4	11,2	12	48,3	0,6	10,3	1,1	0,6	14,5	100,0

Infine, il valore medio della composizione di SiO₂ e di Na₂O e K₂O ottenuto dall'analisi dei diversi frammenti di roccia vulcanica presenti all'interno della ceramica, ha consentito di collocare la roccia di pertinenza sul diagramma TAS e di verificarne l'appartenenza al gruppo delle andesiti (figura 5.2.2.5).

Sui campioni in studio è stata inoltre condotta una microanalisi EDS sull'impasto ridotto in polvere al fine

di determinarne la composizione chimica media. I risultati sono riportati in tabella 5.2.2.4. Un dato che attira immediatamente l'attenzione è l'alta percentuale in ossido di fosforo rilevata per quasi tutti i frammenti,

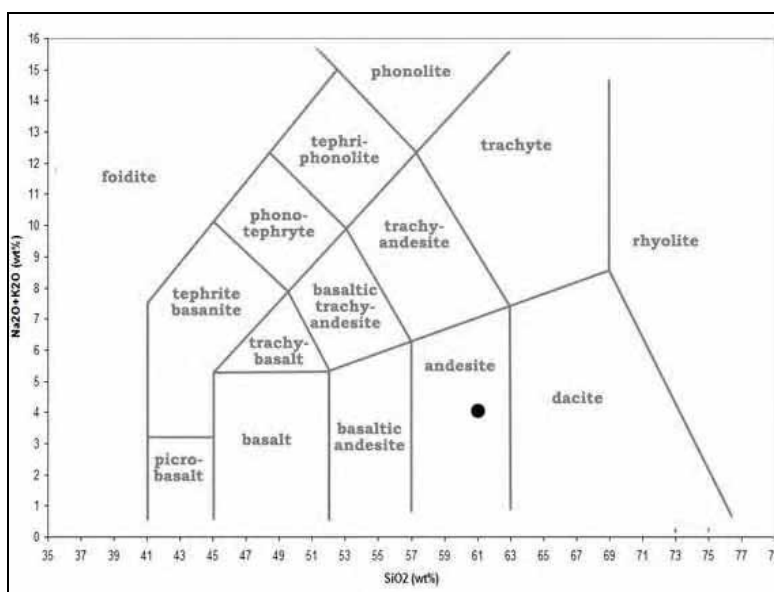


Figura 5.2.2.5. Grafico TAS riportante la composizione media dei frammenti di roccia nel campione CFS11 proveniente da Capo Ferrato (CA).

fino al valore di circa il 7% di P₂O₅ per il campione CFS8.

Tabella 5.2.2.1. Risultati dell'analisi petrografica in sezione sottile per i campioni provenienti da Capo Ferrato (CA).

ID Sezione	Colore	Omogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Porosità %	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	K-Feldspati	Plagioclasti	Alteraz. Sericite	Orneblenda	Piroseno	Miche	ARF (Argillaceous Rock Fragments)	Rocce ignee intrusive	Roccia metamorfica	Rocce vulcaniche	Residui vegetali
CFS1	Arancio-bruno	Omogenea	Moderatamente attiva	n.d.	n.d	60	Angoloso	Sub-arrotondato	Molto grossolana	Ravvicinata	Mal classati	x	x	x	x								
CFS2	Arancio-bruno	Omogenea	Altamente attiva	Vuoti planari	3	45	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Grossolana	Spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x					x			
CFS3	Arancio-bruno più scura in superficie	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti planari	3	40	Angoloso	Sub-angoloso	Grossolana	Spazio singolo	Mal classati	x	x	x						x			
CFS4	Arancio-bruno	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti di forma allungata irregolare	5	45	Angoloso	Sub-arrotondato	Grossolana	Spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x					x			
CFS5	Bruno	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti planari e vuoti irregolari	5	50	Angoloso	Sub-arrotondato	Grossolana	Ravvicinata	Mal classati	x	x	x	x					x			
CFS6	Bruno	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti planari	3	45	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Grossolana	Ravvicinata	Poco classati	x	x	x	x					x			
CFS7	Bruno	Omogenea	Debolmente attiva	Vuoti planari	3	45	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Medio grossolana	Spazio singolo	Poco classati	x						x			x		x

CFS8	Bruno	Omogenea	Debolmente attiva	Vuoti planari	10	35	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Medio grossolana	Ravvicinata	Moderatamente classati	x	x	x	x					x			
CFS9	Bruno	Omogenea	Inattiva	Vuoti planari e vuoti irregolari	20	15	Sub-angoloso	Arrotondato	Medio fine	Doppia	Moderatamente classati	x		x			x						
CFS10	Bruna	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti planari	5	30	Angoloso	Sub-angoloso	Medio grossolana	Spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x					x			X
CFS11	Bruno	Omogenea	Debolmente attiva	Vuoti planari	5	45	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Medio grossolana	Ravvicinata	Poco classati	x		x		x						x	
CFS12	Bruno - grigio al centro	Omogenea	Inattiva	Vuoti di forma irregolare	5	25	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Media	Doppia	Moderatamente classati	x	x	x	x								
CFS13	Rosso - bruno	Omogeneo	Inattiva	n.d.	2	35	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	Medio fine	Spazio singolo	Moderatamente classati	x		x									
CFS14	Rosso - bruno	Omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti planari e vuoti irregolari	3	30	Angoloso	Sub-angoloso	Grossolana	Spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x				x	x			

Tabella 5.2.2.4. Risultati delle analisi SEM EDS in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%) per i campioni da Capo Ferrato.

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
CFS 1	2,7	0,3	16,0	70,0	1,0	0,0	4,6	0,8	0,5	0,0	4,1	100,0
CFS 2	2,0	1,0	19,8	59,5	3,6	0,0	4,1	1,3	0,9	0,0	7,9	100,0
CFS 3	1,9	1,2	22,1	56,7	3,1	0,0	3,2	1,5	1,1	0,3	9,1	100,0
CFS 4	1,8	1,3	21,2	56,0	4,1	0,0	3,5	1,4	1,2	0,0	9,5	100,0
CFS 5	1,9	1,2	20,1	59,8	4,2	0,0	3,7	1,3	0,9	0,0	6,9	100,0
CFS 6	2,0	1,0	16,2	68,5	1,5	0,0	4,5	0,6	0,6	0,0	5,2	100,0
CFS 7	1,4	2,6	22,0	56,7	1,0	0,0	3,4	1,2	1,0	0,0	10,9	100,0
CFS 8	2,5	2,4	17,8	45,8	7,4	0,0	2,1	3,2	2,8	0,0	16,0	100,0
CFS 9	0,8	3,7	16,6	56,5	2,3	0,0	2,9	8,6	1,1	0,0	7,5	100,0
CFS 10	2,1	1,5	20,7	58,4	1,2	0,0	3,3	1,7	1,1	0,0	9,9	100,0
CFS 11	2,3	2,1	21,6	54,4	2,5	0,0	2,6	4,0	1,0	0,3	9,3	100,0
CFS 12	0,8	2,2	19,8	61,3	1,2	0,0	4,1	1,7	1,1	0,0	7,8	100,0
CFS 13	0,5	2,0	15,0	63,8	1,6	0,0	3,0	6,6	0,8	0,0	6,7	100,0
CFS 14	1,3	1,2	24,3	56,6	0,9	0,0	4,6	0,5	0,9	0,0	9,7	100,0

L'alta concentrazione di questo elemento, a meno di una presenza di ossa o vivianite (Maritan & Mazzoli, 2004) all'interno del manufatto in qualità di smagrante (ipotesi peraltro confutata nel nostro caso dall'indagine petrografica) è generalmente legata a un inquinamento del reperto connesso con il suo uso (Duma, 1972) oppure con l'ambiente di giacitura e, in particolare, con la presenza di fertilizzanti agricoli. Fabbri *et alii* (1994)

forniscono in particolare un'analisi dettagliata del problema, asserendo tra l'altro che nei casi di studio da loro affrontati la presenza di minerali del fosforo non è mai stata riscontrata attraverso l'analisi in diffrazione a raggi X, neanche per i tenori più alti rilevati di questo elemento. Pertanto,

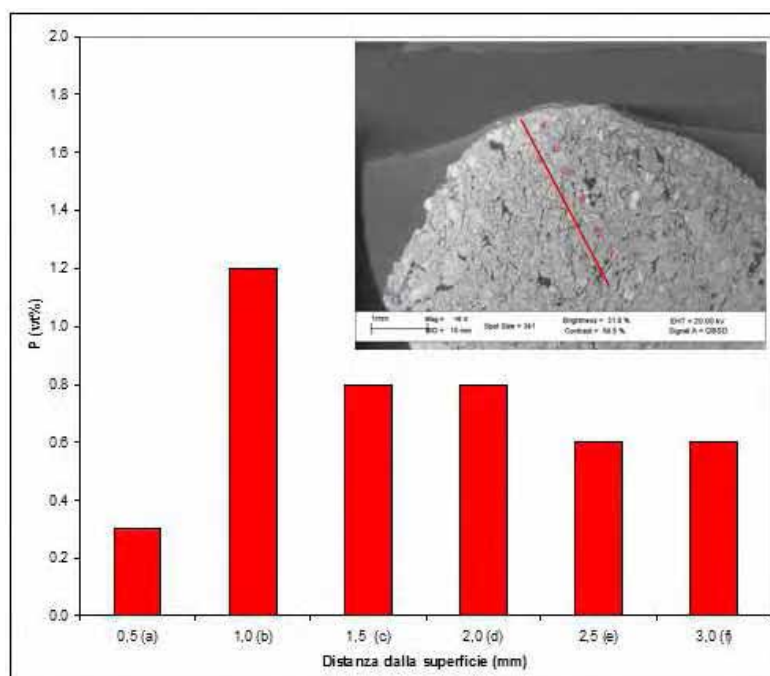


Figura 5.2.2.6. In grafico il contenuto in fosforo a partire dalla superficie esterna (a) verso l'interno (f). A lato: immagine SEM in elettroni retrodiffusi con localizzazione delle misure effettuate sulla sezione del campione CFS8 proveniente da Capo Ferrato (CA)

nel caso in studio si è deciso di sottoporre i campioni ad analisi SEM-EDS, utilizzando sia la sezione spessa, che frammenti in frattura fresca.

L'analisi della sezione aveva lo scopo di provare a delineare l'andamento della concentrazione di fosforo in base alla profondità, cioè alla distanza dalla superficie esterna del frammento nei primi millimetri di spessore. Come si vede dal grafico in figura 5.2.2.6, per il campione CFS8 la concentrazione di fosforo, dopo un brusco aumento appena al di sotto della superficie, tende a diminuire con la profondità. Ciò avvalorava l'ipotesi dell'inquinamento dovuto alla giacitura in terreno agricolo per azione di acque circolanti, con la conseguente distribuzione di fosfati all'interno della porosità.

Per stabilire la natura dei fosfati precipitati sono stati indagati con il microscopio elettronico a scansione dei piccoli frammenti di ceramica in frattura fresca. In particolare, nelle porosità adiacenti i grani di smagrange di maggiori dimensioni è stato possibile rilevare delle formazioni contenenti un'alta percentuale di fosforo e alluminio (fig. 5.2.2.7): ciò porta ad ipotizzare la presenza di fosfati di alluminio.

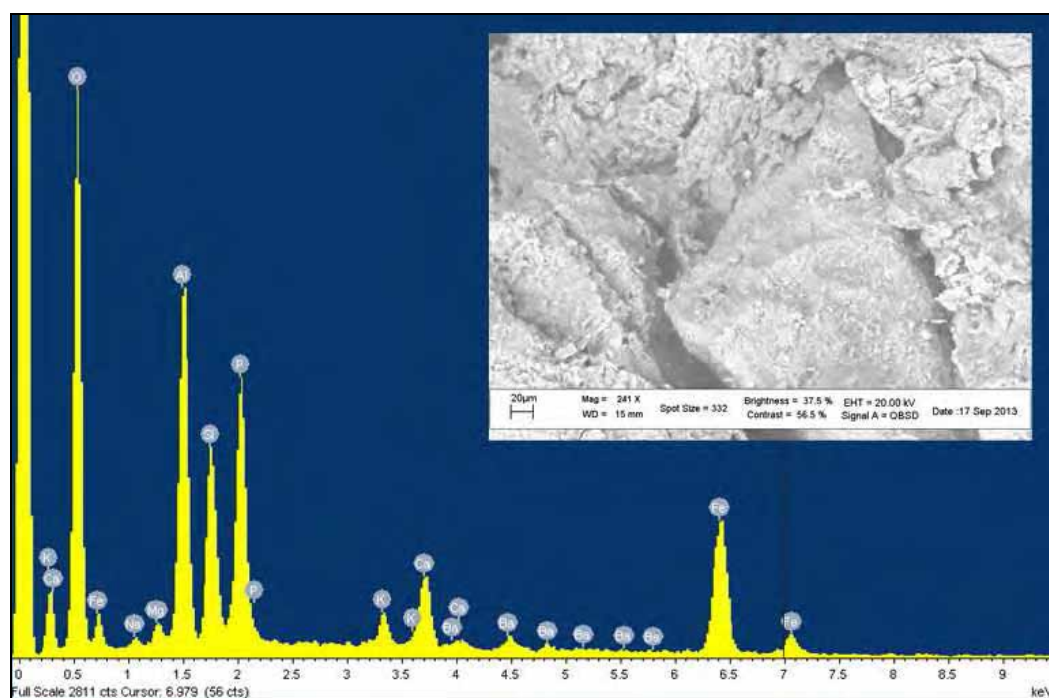


Figura 5.2.2.7. Analisi SEM-EDS delle formazioni fosfatiche nel campione CFS8 proveniente da Capo Ferrato (CA).

Questa tipologia di composto precipita solitamente in seguito a inquinamento del terreno da parte di fertilizzanti agricoli. Fabbri *et alii* (1994) ipotizzano che la precipitazione di fosfati di alluminio sia in competizione con quella di fosfati di calcio, che è più probabile nel caso di ceramiche contenenti argille calcaree o calcite. In particolare, essendo nel nostro caso accertato sia per via chimica che petrografica l'utilizzo prevalente di impasti non calcarei, la precipitazione di fosfato di alluminio potrebbe essere legata alla presenza di componenti amorfe ricche in alluminio, generatesi a causa di temperature di cottura relativamente basse, sufficienti a decomporre i minerali argillosi ma non a permettere la formazione di nuove fasi.

La presenza di fosforo dovuto a inquinamento dal terreno di giacitura dei reperti implica quindi uno scambio ionico tra il terreno e i campioni, andando di conseguenza a inficiare i risultati ottenuti tramite l'analisi chimica, non più rappresentativa della composizione originaria del campione. In

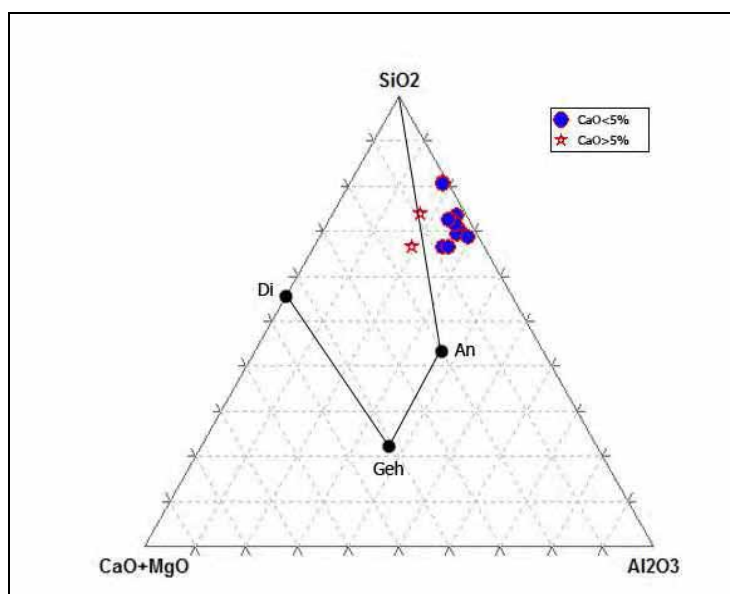
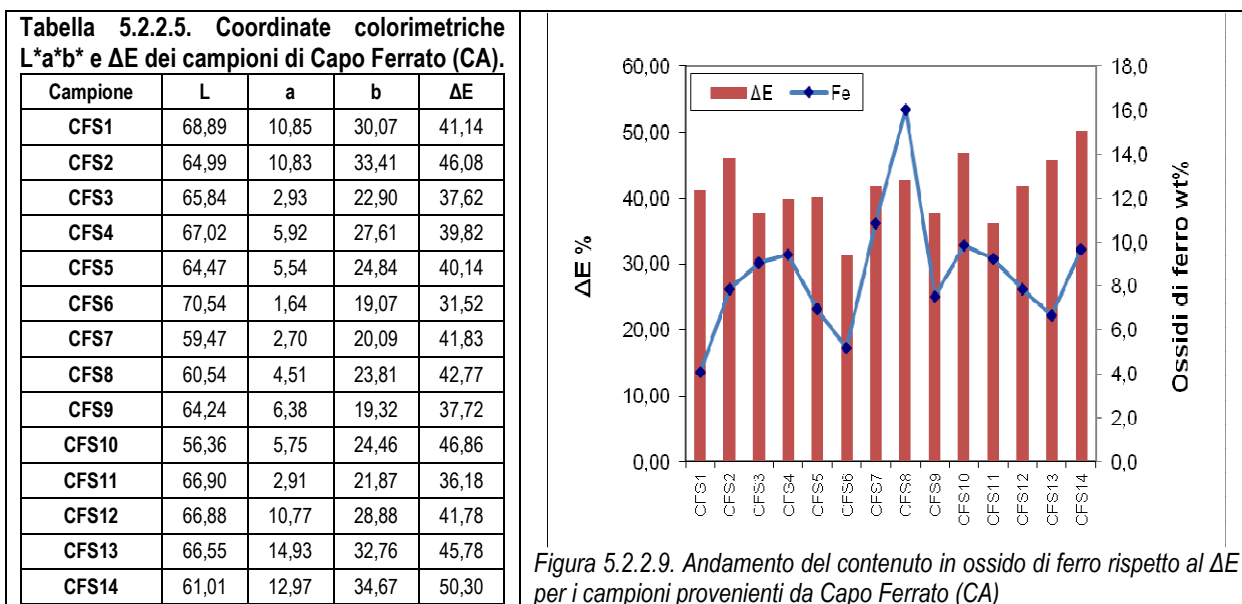


Figura 5.2.2.8. Diagramma triangolare $\text{SiO}_2 - \text{CaO}+\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per le composizioni degli impasti dei campioni provenienti da Capo Ferrato (CA).

questo caso, il cospicuo contenuto in fosforo rilevato indica una rilevante variazione della composizione. Tenendo ben presente questo limite, è stato comunque possibile effettuare delle considerazioni sui risultati ottenuti attraverso la microanalisi EDS dell'impasto ridotto in polvere. In particolare, le piccole quantità di CaO riscontrate indicano, come sopra accennato, l'utilizzo prevalente di argille non calcaree, dato peraltro confermato dalla petrografia. L'unica eccezione è rappresentata dai campioni CFS9 e CFS13, i quali mostrano un contenuto in $\text{CaO} > 5\%$, come riscontrabile anche nel diagramma triangolare $\text{SiO}_2 - \text{CaO}+\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ mostrato in figura 5.2.2.8. Entrambi i campioni mostrano alla analisi petrografica uno smagran-

di granulometria medio fine composto da sabbia silicea e una matrice otticamente inattiva: si potrebbe quindi supporre per questi campioni l'utilizzo di argille calcaree e temperature di cottura abbastanza elevate.

Sulle stesse polveri sottoposte a microanalisi EDS è stato possibile eseguire misure di colore in modo tale da definire le coordinate colorimetriche di ciascun campione e associare ad esse un valore di ΔE , calcolato come differenza dal bianco (tab. 5.2.2.5).



Attraverso il confronto tra i dati colorimetrici e composizionali è stato possibile determinare che il parametro che maggiormente influisce sulla colorazione è la quantità di ossidi di ferro presenti negli impasti, come mostra la figura 5.2.2.9, nella quale l'andamento del valore ΔE del colore è riportato in funzione della concentrazione ponderale di ossidi di ferro. Si deve, però, sottolineare che i campioni CFS7 e CFS8 presentano valori anomali del contenuto di ossidi di ferro, imputabili, presumibilmente a impurezze assorbite dal terreno.

Per avere informazioni sulle temperature di cottura, tre campioni considerati rappresentativi sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica: i termogrammi sono riportati nelle figure 5.2.2.10-12. Osservando i tracciati sperimentali, si nota subito come le perdite totali sono estremamente basse, comunque intorno al 5-7% circa. La maggior perdita di peso si riscontra in tutti i casi tra 60 e 200°C e può essere interpretata come l'evaporazione dell'acqua adsorbita. Un'ulteriore perdita avviene

per tutti i campioni nell'intervallo di decomposizione delle sostanze organiche intorno ai 320°C. Piccole perdite di peso si notano anche nell'intervallo di deidrossilazione dei minerali argillosi (400-600°), mentre dai termogrammi dei tre campioni non si osservano segnali legati alla decomposizione dei carbonati.

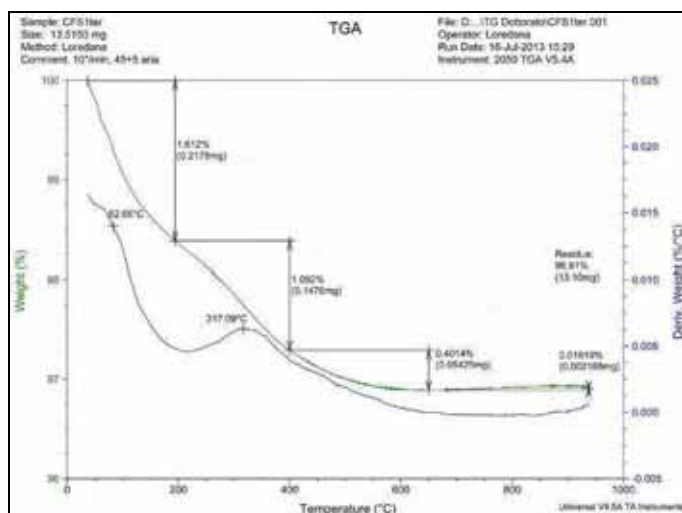


Figura 5.2.2.10. Termogramma TG-DTG relativo al campione CFS1 proveniente da Capo Ferrato (CA).

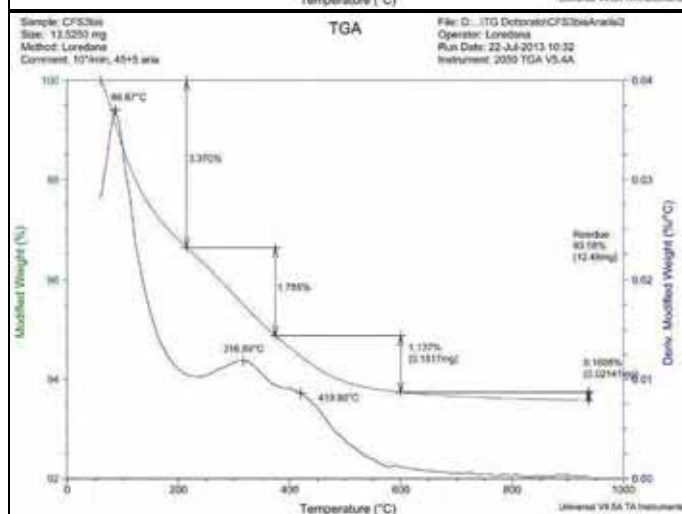


Figura 5.2.2.11. Termogramma TG-DTG relativo al campione CFS3 proveniente da Capo Ferrato (CA).

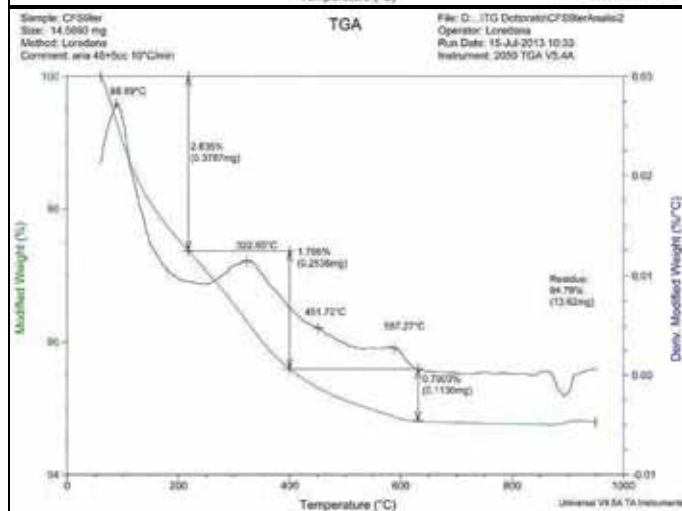


Figura 5.2.2.12. Termogramma TG-DTG relativo al campione CFS9 proveniente da Capo Ferrato (CA).

Note conclusive

Dalle analisi dei materiali provenienti dall'insediamento megalitico di Nuraghe Scalas presso Capo Ferrato (CA) è stato possibile determinare le caratteristiche delle ceramiche trovate sul sito. In particolare, le ceramiche grossolane contenenti frammenti di rocce metamorfiche e di rocce intrusive acide contengono materiali molto abbondanti nella zona, ricca di formazioni granitiche. Tali materiali sembrerebbero aggiunti volontariamente in qualità di smagrante alle ceramiche, che potrebbero configurarsi come produzioni locali. Le temperature di cottura sembrerebbero non essere state sufficientemente alte, come dimostrato dall'attività ottica della matrice dei campioni in sezione sottile, e potrebbero attestarsi intorno ai 550-600°C.

Per quanto riguarda invece i campioni CFS9 e CFS13, essi sembrano appartenere a tipologie ceramiche più raffinate, probabilmente cotte a temperature più elevate rispetto agli altri frammenti.

Degno di nota è il campione CFS11, contenente frammenti di rocce vulcaniche effusive di tipo andesitico con abbondanti plagioclasti e orneblenda verde. Questa tipologia di roccia si rinviene in affioramento in varie zone della Sardegna, tra cui il Monte Arrubiu nell'immediato entroterra di Sarroch (CA) e il Monte Mannu (SS). Considerando la presenza di un insediamento nuragico presso il Monte Arrubiu, si potrebbe ipotizzare una importazione di queste ceramiche da quella località.

5.2.3. Ceramiche della cultura di Yortan (Turchia)

Le ceramiche della cultura di Yortan provenienti dal Museo Nazionale Preistorico Etnografico L. Pigorini di Roma, essendo manufatti integri, presentavano il problema della difficoltà di eseguire prelievi significativi di materiale, a meno di piccole scaglie sub-millimetriche da aree interessate da perdita della superficie o da fratture. Un tentativo di inquadramento archeometrico è stato in ogni caso fatto nell'ambito della tesi di laurea specialistica da P. Papa (2013), il quale era giunto alla conclusione che l'indagine riflettografica non distruttiva, associata alle indagini petrografiche e

chimiche su microprelievi, consentiva di fare una prima caratterizzazione dei materiali ceramici.

Nell'ottica di fare una revisione critica e funzionale al lavoro di Papa, saranno presi in considerazione sia i risultati ottenuti dalle analisi preliminari di diagnostica fotografica in infrarosso e ultravioletto effettuate *in situ* sui manufatti integri, sia quelli derivanti dall'analisi dei microcampioni prelevati.

Le riprese fotografiche in infrarosso avevano lo scopo di evidenziare dettagli poco visibili, quali ad esempio residui di decorazioni e/o interventi di restauro antiquario, in modo da potere indirizzare la campionatura verso quelle aree dei manufatti che potevano essere considerate originali. Mentre la ricerca di eventuali residui di colore o decorazioni ha avuto esito negativo, le riprese in infrarosso hanno permesso di evidenziare i casi in cui i vasi erano stati sottoposti a restauri integrativi o addirittura ricostruttivi: nel reperto inventariato 104086, ad esempio, sono state evidenziate su un'ansa le zone di giunzione, segno evidente di un intervento di incollaggio, come pure le integrazioni di due piedini e dell'orlo (fig. 5.2.3.1).



Figura 5.2.3.1. A sinistra, foto in luce visibile del manufatto inv. 104086 della cultura di Yortan proveniente dal Museo Pigorini (Roma); a destra, foto in infrarosso.

Le riprese in ultravioletto hanno permesso, inoltre, di mettere in evidenza interventi di restauro sia superficiali che integrativi dei manufatti. A titolo di esempio, si riportano le immagini UV della brocchetta inv. 104086, dove sono visibili in

superficie le fluorescenze giallastre dovute a interventi superficiali di consolidamento e protezione con materiali organici (fig. 5.2.3.2), ma anche la diversa fluorescenza dell'integrazione presente sulla spalla del vaso inv. 104093 (fig. 5.2.3.3).



Figura 5.2.3.2. Brocca inv. 104086. Ceramica della cultura di Yortan dal museo Pigorini (Roma). Foto in luce ultravioletta.

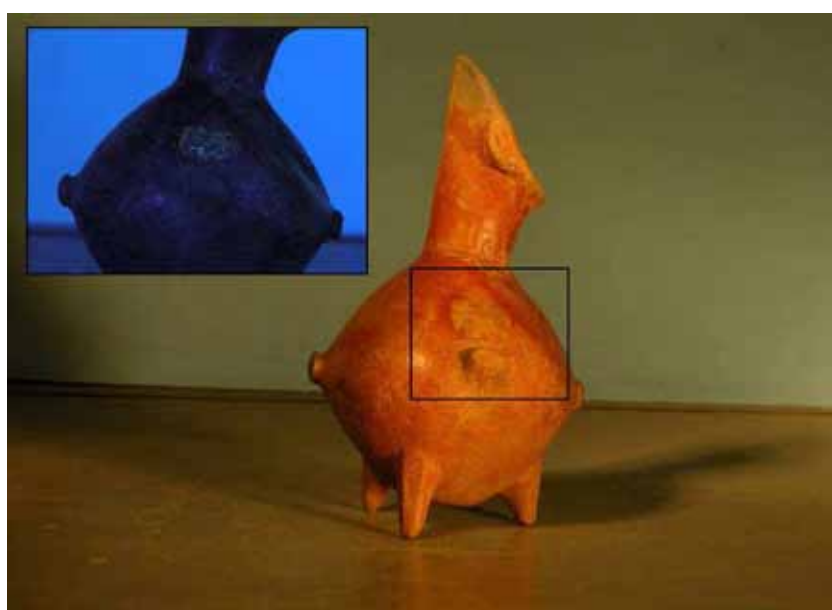


Figura 5.2.3.3. Manufatto inv. 104093 della cultura di Yortan proveniente dal Museo Pigorini (Roma). A sinistra in alto, particolare in luce ultravioletta.

Attraverso queste indagini preliminari è stato quindi possibile indirizzare i prelievi di materiale da sottoporre alle successive analisi, tese a mettere in evidenza le eventuali differenze tra i manufatti a impasto rosso e quelli a impasto nero. Sulle minime quantità di polvere prelevate, si è, comunque, potuta eseguire l'analisi

petrografica su preparati in schiacciato e l'analisi di composizione chimica mediante SEM-EDS.

Mediante l'osservazione microscopica dei preparati, è stata riscontrata la comune presenza di quarzo, che è probabilmente da ascrivere alla componente smagrante degli impasti ceramici. E' stata evidenziata, inoltre, una differenza nella composizione dei manufatti a impasto rosso rispetto a quelli con impasto nero, data, prevalentemente, dalla presenza di ematite negli impasti rossi e di calcite sparitica in quelli neri.

Utilizzando l'analisi SEM-EDS delle polveri e delle scagliette di materiale prelevate, è stato inoltre possibile quantizzare la variabilità composizionale degli impasti. In particolare, mediando i risultati ottenuti per le due classi ceramiche, è stato possibile individuare due distinti campi di esistenza per queste tipologie ceramiche; tali campi sono influenzati sia dal rapporto SiO_2/CaO , sia da quello $\text{FeO}_{\text{tot}}/\text{K}_2\text{O}$ (fig. 5.2.3.4). Su questa base si può, quindi, ipotizzare una differenza nella composizione degli impasti in base alla quale le produzioni rosse hanno un più elevato contenuto di ossido di calcio rispetto alle ceramiche nere; al contrario il contenuto di ossidi di ferro è del tutto confrontabile, anche se sembra individuare due diversi sottoinsiemi caratterizzati da una più omogenea e concentrata distribuzione dei campioni di ceramiche rosse (figura 5.2.3.5).

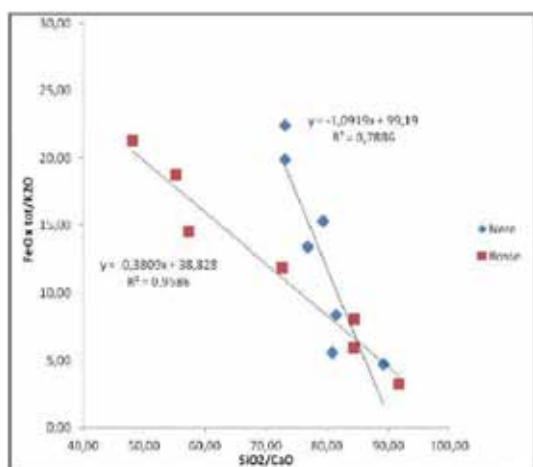


Figura 5.2.3.4. Diagramma di dispersione SiO_2/CaO - $\text{FeO}_{\text{tot}}/\text{K}_2\text{O}$ dei valori medi ottenuti per ogni campione analizzato delle ceramiche a impasto nero e rosso della cultura di Yortan dal Museo Pigorini (Roma).

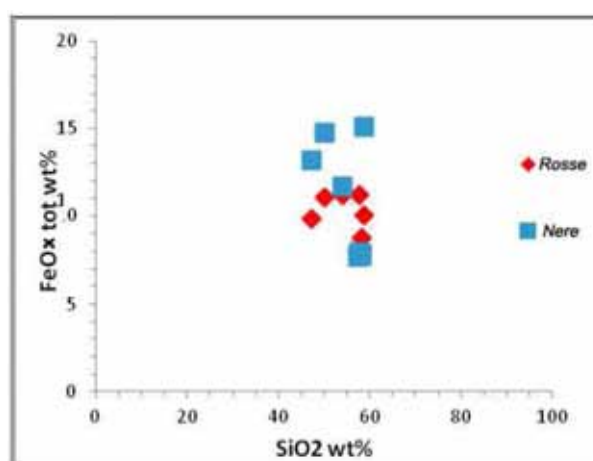


Figura 5.2.3.5. Diagramma di dispersione del contenuto di ossidi di ferro totale verso silice che mostra i sottoinsiemi di distribuzione degli impasti ceramici dei manufatti della cultura di Yortan dal Museo Pigorini (Roma).

Note conclusive

Le indagini di diagnostica fotografica condotte sui manufatti della cultura di Yortan hanno permesso di evidenziare dettagli poco visibili a occhio nudo, come la presenza di parti incollate, di stuccature e di integrazioni, oltre che di trattamenti superficiali. Ciò ha reso possibile, oltre a una migliore conoscenza dei manufatti, indirizzare i prelievi di materiale, possibili solo per quantità esigue, nelle zone non interessate da interventi di restauro.

Tenendo ben presenti i limiti dovuti alla ridotta quantità di materiale campionato, dall'analisi chimica e mineralogica delle polveri e delle scagliette prelevate è stato comunque possibile evidenziare delle differenze nella composizione degli impasti delle ceramiche di colore nero e rosso.

Tali risultati, pur non fornendo una composizione quantitativa dei singoli impasti, hanno comunque consentito di evidenziare differenze significative tra le due classi ceramiche. Viene, comunque, confermata la possibilità di eseguire un'indagine archeometrica con metodiche non distruttive e microinvasive, ma soprattutto si evidenzia la necessità di effettuare un campionamento più esteso e rappresentativo degli impasti per dare significato statistico ai risultati ottenuti.

5.2.4. Ceramiche dall'insediamento nuragico di Su Nuraxi (Barumini – CA)

I due campioni provenienti dall'insediamento nuragico di Su Nuraxi (Barumini) sono stati analizzati in sezione sottile e presentano caratteristiche differenti.

Il campione SNX1 (fig. 5.2.4.1) è caratterizzato dalla presenza di una matrice di colore bruno, parzialmente disomogenea per colore e debolmente attiva. Gli inclusi, in quantità pari al 30% circa, sono di forma sub-angolosa – sub-arrotondata e di granulometria medio-grossolana. Essi sono composti da quarzo, plagioclasti, miche, frammenti di vetro vulcanico e rocce vulcaniche effusive (tipo basalto), nonché da frammenti di rocce metamorfiche di tipo scistoso, filladi e ARF (Argillaceous Rock Fragments). La porosità, composta prevalentemente da vuoti di forma irregolare, si attesta intorno al 10%.

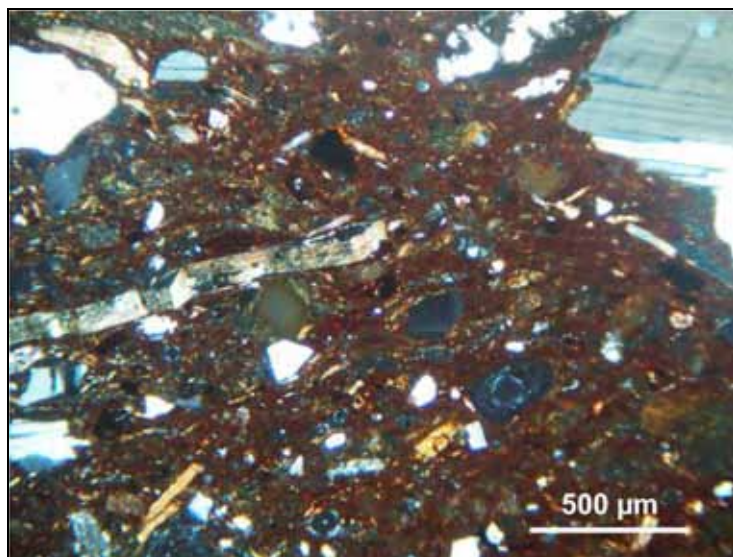


Figura 5.2.4.1. Campione SNX1 da Su Nuraxi – Barumini (CA) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

Il campione SNX2 (fig. 5.2.4.2) presenta invece una matrice rosso-bruna, omogenea, moderatamente attiva.

Gli inclusi, in quantità pari al 35%, sono di forma variabile da sub-angolosa a ben arrotondata e di granulometria media. Essi sono composti principalmente da quarzo, plagioclasti, frammenti di roccia vulcanica effusiva tipo basalto (Figura 5.2.4.3), nonché da frequenti noduli di ossidi di ferro rossi (pisoliti).

La porosità, pari a circa il 5%, è prevalentemente composta da vuoti planari.

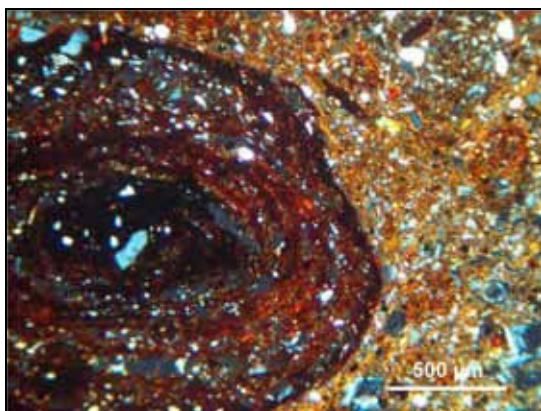


Figura 5.2.4.2. Campione SNX2 da Su Nuraxi – Barumini (CA) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

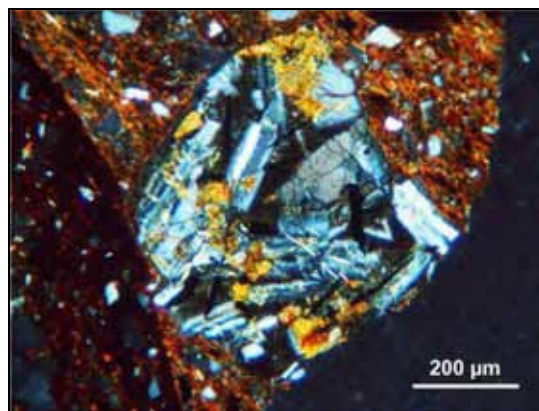


Figura 5.2.4.3. Campione SNX3 da Su Nuraxi – Barumini (CA) in sezione sottile: frammento di roccia vulcanica effusiva. Osservazione a polarizzatori incrociati – 100x.

Tabella 5.2.4.1. Risultati della microanalisi EDS sugli impasti dei campioni da Su Nuraxi – Barumini (CA) espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
SNX 1	1,0	2,6	16,8	66,2	0,3	1,6	2,1	0,5	0,4	8,5	100,0
SNX 2	1,4	1,4	18,4	59,2	0,8	1,8	3,6	1,3	0,3	11,8	100,0

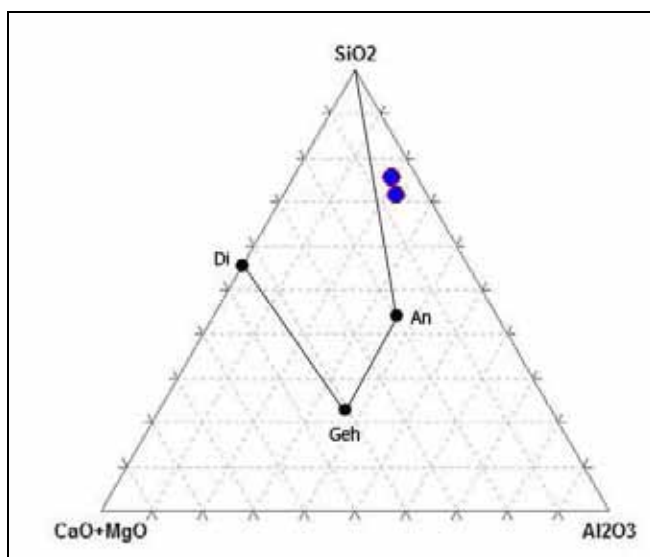


Figura 5.2.4.4: Diagramma ternario $\text{SiO}_2 - \text{CaO}+\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per la composizione degli impasti dei campioni provenienti da Su Nuraxi – Barumini (CA).

In entrambi i casi non è stata riscontrata la presenza di calcite, in particolar modo per quanto riguarda la matrice argillosa. In effetti, dalle composizioni degli impasti ridotti in polvere analizzati tramite microanalisi EDS (tabella 5.2.4.1) si evincerebbe l'utilizzo di argille non calcaree ($\text{CaO} < 5\%$), come è possibile notare anche nel diagramma ternario in figura 5.2.4.4.

I campioni sono stati sottoposti anche ad analisi termogravimetrica al fine di verificare la presenza di fasi argillose: i termogrammi risultanti sono riportati in nelle figure 5.2.4.5 e 5.2.4.6.

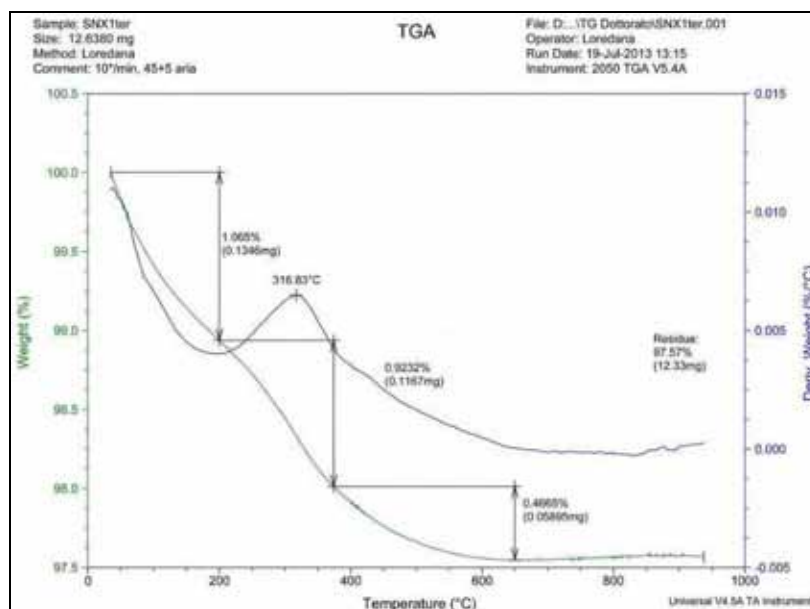


Figura 5.2.4.5. Termogramma TG-DTG relativo al campione SNX1 da Su Nuraxi – Barumini (CA).

Dall'esame dei grafici, si evince che, mentre il campione SNX1 ha subito una perdita in peso totale minore del 3%, il campione SNX2 ha registrato una perdita di circa l'8%. Entrambi i campioni mostrano intervalli termogravimetrici poco definiti: in

ogni caso è possibile attribuire la diminuzione di peso tra i 100° e i 200°C all'evaporazione dell'acqua adsorbita, mentre quella tra 300° e 400°C è dovuta alla combustione di piccole quantità di sostanze organiche. Per quanto riguarda la perdita in peso nell'intervallo caratteristico della deidrossilazione dei minerali argillosi (400°-650°C) il campione SNX2 sembrerebbe mostrare una perdita di poco più consistente, ma comunque abbastanza bassa, pari a circa l'1,5%.

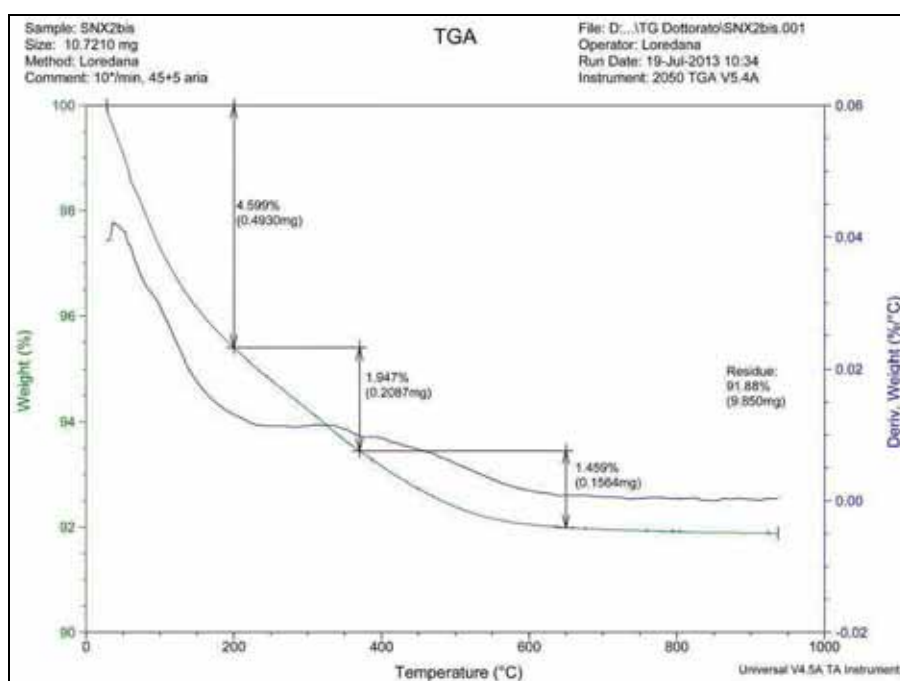


Figura 5.2.4.6. Termogramma TG-DTG relativo al campione SNX2 da Su Nuraxi – Barumini (CA).

Note conclusive

Per quanto riguarda i due frammenti analizzati, attraverso l'esame petrografico è stato possibile riscontrare la presenza in entrambi i campioni di frammenti di rocce vulcaniche effusive di tipo basaltico. Questo tipo di roccia è caratteristico dell'area di Barumini, nella quale affiorano anche le rocce metamorfiche individuate nel campione SNX1: di conseguenza le materie prime impiegate sono compatibili con quelle disponibili nell'area dell'insediamento di Su Nuraxi.

Per quanto riguarda la tecnologia di produzione, dall'orientamento pressoché parallelo alla superficie dei clasti, si potrebbe ipotizzare una lavorazione eseguita al tornio, mentre considerando l'attività ottica della matrice e i risultati ottenuti

attraverso l'analisi termogravimetrica si possono sopportare temperature di cottura intorno ai 500-600°C.

5.2.5. Ceramiche dall'insediamento protostorico di Longola di Poggiomarino (NA)

I campioni sono stati sottoposti ad analisi petrografica in sezione sottile: essi presentano tutti una composizione molto simile. Di seguito sono riportate le descrizioni per ogni frammento.

PML1 (fig. 5.2.5.1): Matrice di colore bruno, che presenta una disomogeneità nel colore e nell'attività ottica a polarizzatori incrociati. Inclusi presenti nella percentuale del 20-25%, di forma subangolosa-subarrotondata, composti prevalentemente da quarzo, feldspati, rocce vulcaniche di tipo basaltico e scorie. Presenza di un residuo vegetale combusto. Le fessure da ritiro orientate trasversalmente indicano la possibilità di una lavorazione al colombino.

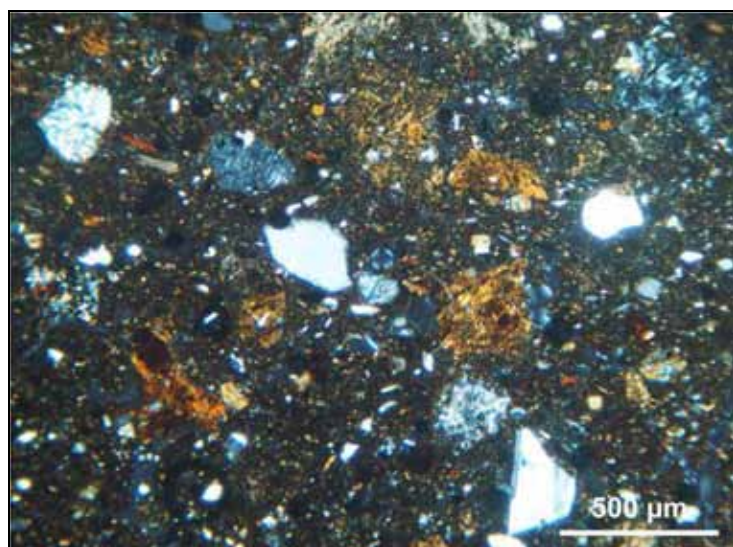


Figura 5.2.5.1. Campione PML1 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

PML2 (fig.5.2.5.2): Matrice dal colore bruno arancio, che presenta una disomogeneità nel colore e nell'attività ottica a polarizzatori incrociati. Gli inclusi sono presenti nella percentuale del 25%, e sono di forma subangolosa-subarrotondata; essi sono composti prevalentemente da quarzo e frammenti di rocce di tipo vulcanico, oltre che da vetro e scorie. Da notare la presenza di feldspati alterati in sericite. La porosità è composta da fessure da ritiro orientate trasversalmente ad indicare il possibile uso della lavorazione al colombino.

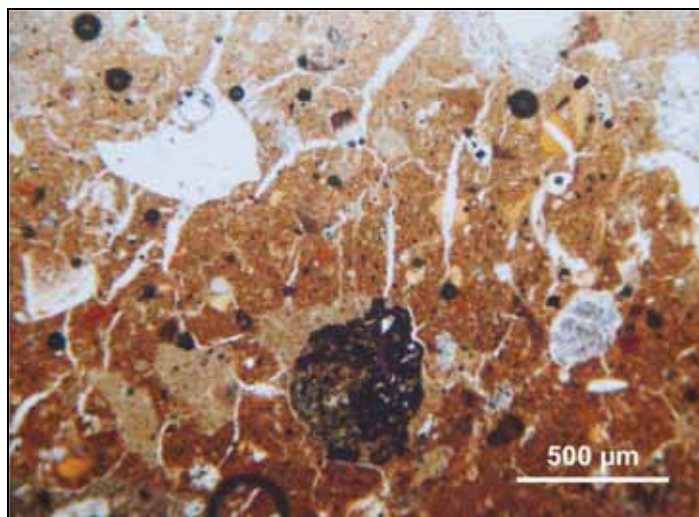


Figura 5.5.2.2. Campione PML2 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile. Osservazione al solo polarizzatore – 40x.

PML3 (fig. 5.2.5.3): Matrice di colore bruno scuro, tendente al nero verso il centro dello spessore, debolmente attiva. Inclusi presenti nella percentuale del 30-35%, di forma angolosa-subangolosa, prevalentemente composti da quarzo, minerali opachi tipo magnetite e miche brune. In quantità subordinata sono presenti anche vetro vulcanico contenente leucite e quarzo policristallino. Da notare la presenza di residui combusti (fig. 5.2.5.4). Fessure da ritiro isorientate parallelamente rispetto alla superficie esterna, stanno a indicare il possibile uso del tornio.

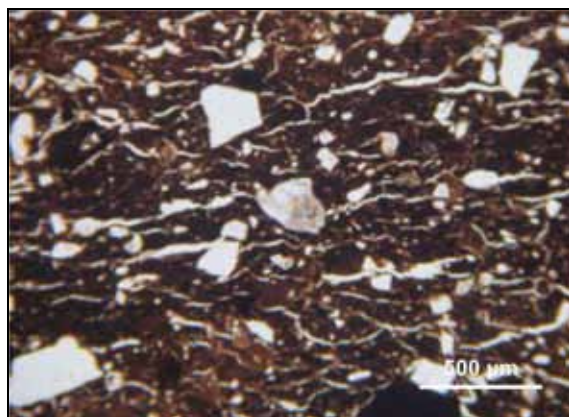


Figura 5.2.5.3. Campione PML3 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile. Osservazione al solo polarizzatore – 40x.

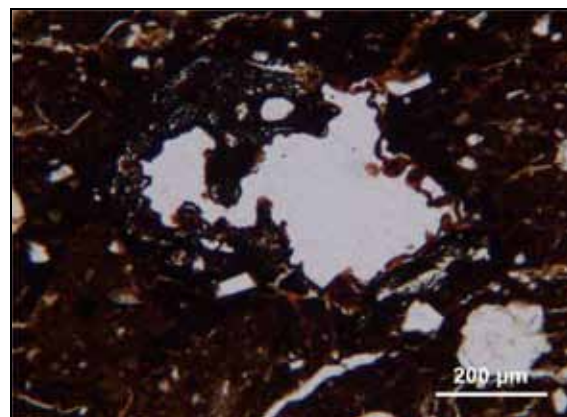


Figura 5.2.5.4. Campione PML3 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile: residui vegetali combusti. Osservazione al solo polarizzatore – 100x.

PML4 (fig. 5.2.5.5): Matrice di colore bruno chiaro-arancio, altamente attiva. Inclusi presenti nella percentuale del 25%, di forma angolosa-subangolosa, composti principalmente da quarzo. Si nota la subordinata presenza di rocce vulcaniche e

pirosseno. La presenza di fratture da ritiro isorientate rispetto alla superficie esterna permette di ipotizzare l'uso del tornio.

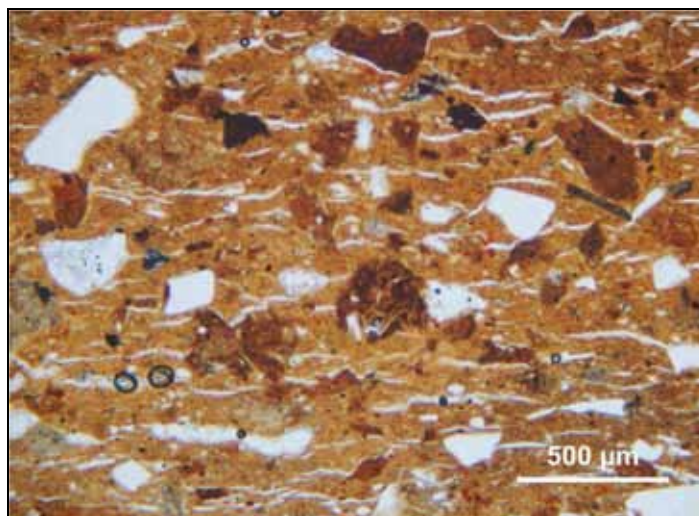


Figura 5.2.5.5. Campione PML4 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile. Osservazione al solo polarizzatore – 40x.

PML5 (fig. 5.2.5.6): Matrice molto compatta di colore bruno-arancio e altamente attiva. Gli inclusi, ampiamente spaziati, sono presenti in percentuale minore del 10% e di forma subangolosa-subarrotondata; sono inoltre composti prevalentemente da quarzo, ma si osserva anche la presenza di qualche scoria vulcanica. La presenza di fratture da ritiro sia trasversali che orientate parallelamente alla superficie esterna, infine, fa ipotizzare l'utilizzo del colombino per la composizione della forma e del tornio per la sua finitura.

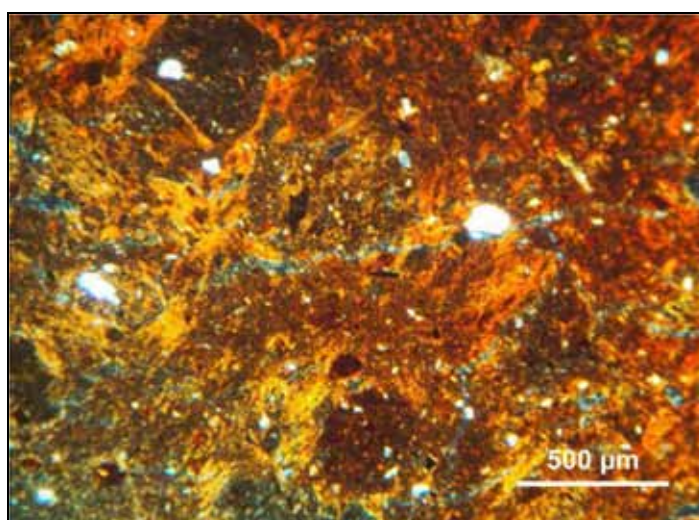


Figura 5.2.5.6. Campione PML5 da Longola di Poggiomarino (NA) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati– 40x.

Nella tabella 5.2.5.1 in calce alla figura 5.2.5.7. sono riportati i risultati della microanalisi EDS condotta sull'impasto dei campioni ridotto in polvere. Come osservabile dal grafico in figura 5.2.5.7, le composizioni dei cinque frammenti risultano essere pressoché simili, a meno di piccole variazioni nel contenuto di ossidi di ferro che potrebbero essere attribuite a una diversa abbondanza di smagrante.

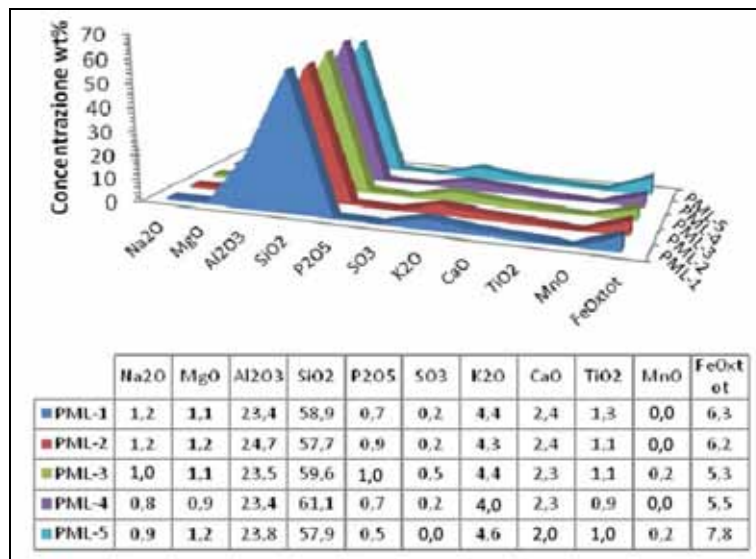


Figura 5.2.5.7. Confronto tra le composizioni dei 5 frammenti analizzati da Longola di Poggiomarino (NA).

Tabella 5.2.5.1. Risultati della microanalisi EDS sui campioni da Longola di Poggiomarino (NA) espressa in ossidi (wt%± 0,1%).

Osservando inoltre il diagramma ternario di figura 5.2.5.8, si nota ancora una volta che i campioni si collocano in un insieme estremamente ristretto all'interno della zona di esistenza delle argille non calcaree ($\text{CaO} < 5\%$); si ha, quindi, la verifica

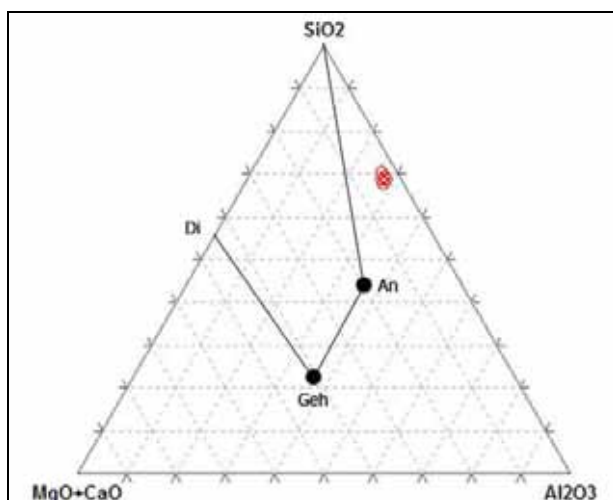


Figura 5.2.5.8. Diagramma ternario $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per la composizione degli impasti dei campioni provenienti da Longola di Poggiomarino (NA).

analitica dell'utilizzo di questo tipo di argilla per la produzione degli impasti ceramici. Le medesime polveri analizzate al SEM-EDS sono state sottoposte ad analisi colorimetrica, così che è stato possibile determinare le coordinate colorimetriche di ogni impasto e calcolare il valore del loro colore proprio, come

differenza rispetto al bianco (tab. 5.2.5.2).

Riportando in grafico (fig. 5.2.5.9) i valori del colore, rappresentato dal parametro ΔE ,

in confronto al contenuto di ossidi di ferro totali dell'impasto, si osserva che i due valori, pur non essendo direttamente correlabili, variano in maniera discorde; in particolare, il campione PML-3 presenta il valore di ΔE più elevato della serie a fronte del

Tabella 5.2.5.2. Risultati dell'analisi colorimetrica e valori del ΔE calcolato sui parametri $L^*a^*b^*$ per i campioni da Longola di Poggiomarino (NA).

Campione	L^*	a^*	b^*	ΔE
PML-1	54,94	1,81	10,11	43,12
PML-2	63,99	4,89	19,61	37,82
PML-3	43,68	1,21	7,22	53,89
PML-4	61,81	6,82	23,08	41,65
PML-5	55,55	4,76	19,15	45,26

contenuto più basso di ossidi di ferro, mostrando un comportamento anomalo rispetto a quanto ci si potesse aspettare. Di fatto, poiché l'aumento del valore ΔE indica lo spostamento del colore dal bianco assoluto verso tonalità più scure, la riduzione della concentrazione di principio colorante dovrebbe comportare la diminuzione del valore del colore. In realtà, l'osservazione petrografica ha mostrato per questo campione l'esistenza di un impasto di colore bruno scuro tendente al nero, contenente residui vegetali combusti. Ciò indica che la variazione di colore non è dovuta al quantitativo di ferro presente nell'impasto, bensì all'atmosfera riducente generatasi durante la cottura grazie alla presenza di resti vegetali all'interno dell'impasto medesimo.

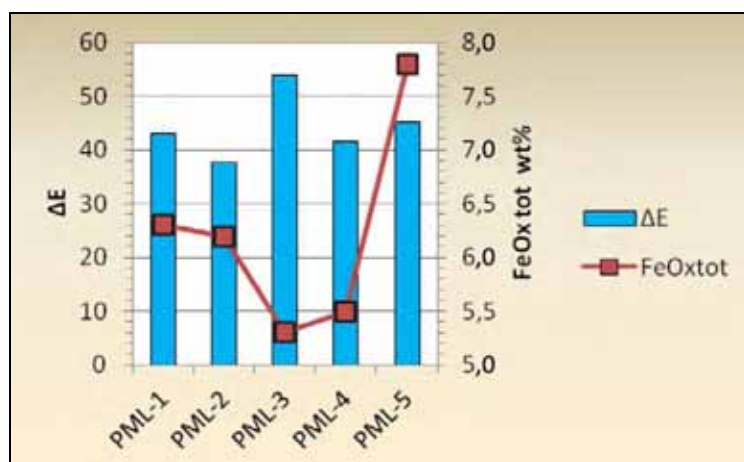


Figura 5.2.5.9. Andamento della differenza di colore dal bianco ΔE rispetto al contenuto in ossidi di ferro per i campioni da Longola di Poggiomarino (NA).

Per ottenere informazioni circa la temperatura di cottura e verificare l'eventuale presenza di residui argillosi, data la sostanziale omogeneità di tutti i campioni, ne sono stati selezionati i due più rappresentativi (PML1 e

PML2) al fine di sottoporli ad analisi termogravimetrica. I tracciati registrati per entrambi i campioni sono riportati di seguito nelle figure 5.2.5.10 e 5.2.5.11.

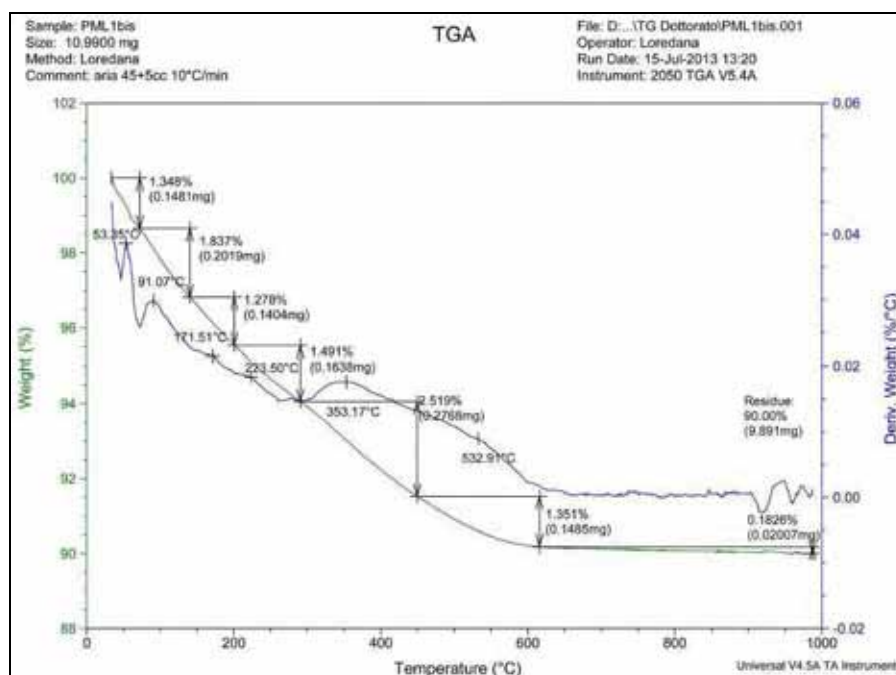


Figura 5.2.5.10. Termogramma TG-DTG per il campione PML1 da Longola di Poggioimarino (NA).

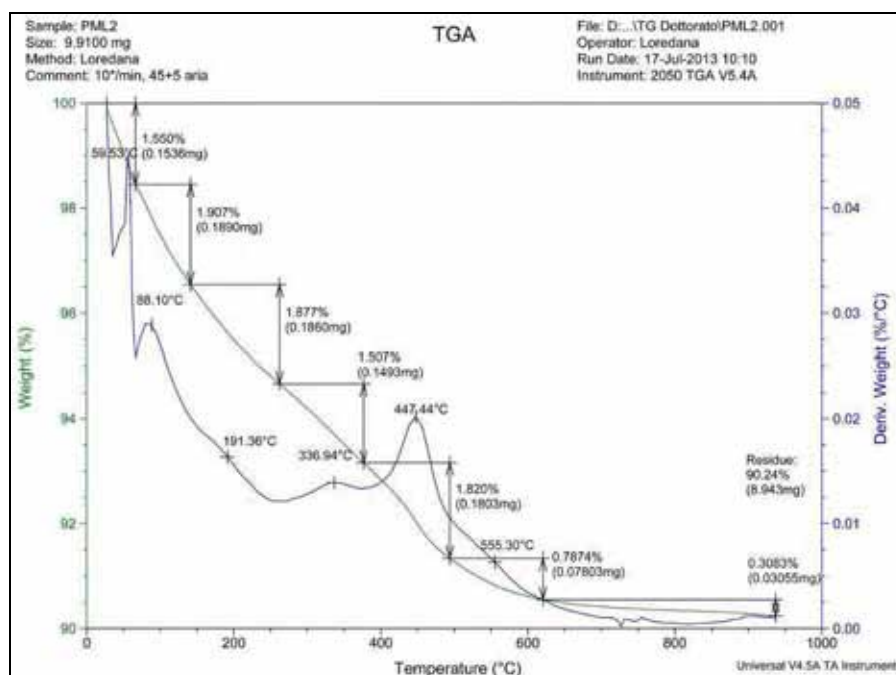


Figura 5.2.5.11. Termogramma TG-DTG per il campione PML2 da Longola di Poggioimarino (NA).

Come è possibile osservare nei tracciati, la perdita totale in peso si aggira in entrambi i casi intorno al 10%, di cui circa la metà è dovuta alla perdita di acqua di umidità

adsorbita dai campioni. Circa il 3% del peso viene perso inoltre tra i 400°C e i 600°C per effetto della deidrossilazione delle componenti argillose residue negli impasti.

Le piccole perdite di peso tra i 200°C e i 350°C, nella zona delle sostanze organiche, potrebbero essere invece verosimilmente attribuite a residui di Escorez, il consolidante utilizzato per il consolidamento in pane del canestro dal cui microscavo sono stati estratti i frammenti di ceramica oggetto dello studio.

Per avere ulteriori informazioni sulla possibile presenza di minerali argillosi, il campione PML2 è stato sottoposto ad analisi diffrattometrica il cui tracciato sperimentale è riportato in figura 5.2.5.12.

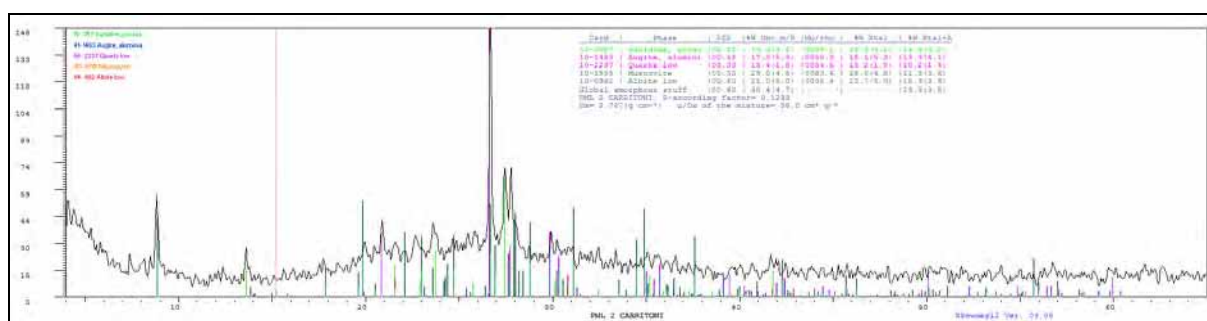


Figura 5.2.5.12. Diffrattogramma del campione PML2 da Longola di Poggioamarino (NA).

Attraverso l'analisi del diffrattogramma è stata constatata la presenza prevalente di quarzo, accompagnato da abbondanti plagioclasti e K-feldspati e in quantità subordinata da pirosseni di tipo augitico. Si nota inoltre l'abbondante presenza di miche e illiti ($d = \text{circa } 10 \text{ \AA}$) e di montmorillonite, a testimoniare l'esistenza di fasi argillose residue all'interno del campione.

Note conclusive

Le indagini effettuate sulle ceramiche dell'insediamento protostorico di Poggiomarino mostrano una composizione della matrice compatibile con l'utilizzo di argille povere di calcio presenti nell'alto corso del Sarno (De Bonis, 2011) cotte a temperature relativamente basse, come dimostrato dai termogrammi e dall'attività ottica della matrice. In particolare, nei campioni PML1 e PML2 la disomogeneità nel colore della matrice, che si presenta con due fasi di colore diverso compenetrare l'una nell'altra, si potrebbe ipotizzare l'utilizzo di due diverse argille non ben mescolate tra loro.

La presenza di minerali e frammenti di rocce di origine vulcanica ben si accorda con il vulcanismo che caratterizza l'area vesuviana, facendo ragionevolmente supporre che le ceramiche analizzate siano di produzione locale. Infatti, le analisi di concotti provenienti dallo stesso villaggio (Di Maio *et alii*, 2011) mostrano la presenza di un aggregato minerale caratterizzato dalla presenza di vetro vulcanico vescicolare contenente leucite del tutto confrontabile con quello individuato all'interno dei frammenti ceramici indagati. La sola differenza tra le due produzioni risiede, quindi, nella qualità dell'argilla, che nel caso dei concotti sembrerebbe provenire dalle aree di estrazione delle argille ricche di calcio.

5.2.6. Ceramiche provenienti da Capo Boeo (Marsala)

Già all'osservazione tipologica dei campioni è possibile distinguere due categorie di ceramiche differenti: quelle a vernice nera, con forme ascrivibili a piatti o coppette (MPG6, 5, 8, 10) e quelle riferibili a pentole o tegami (MPG9 e MPG15). Una analoga differenziazione si è riscontrata anche con l'analisi petrografica, poiché sono state identificate tre *fabric* differenti.

Fabric Marsala-A (fig. 5.2.6.1 - campioni MPG5, 6, 8 e 10). È caratterizzata da una matrice di colore bruno chiaro, ed è omogenea e otticamente inattiva. Il contenuto di inclusi, ben classati, aventi granulometria molto fine e forma da angolosa ad arrotondata, si attesta intorno al 5%. Gli inclusi sono composti prevalentemente da quarzo, sottili miche, plagioclasti e K-feldspati e comprendono inoltre piccoli minerali opachi. La porosità è generalmente intorno al 3% ma la forma dei vuoti è difficilmente determinabile. Tutti i campioni sono caratterizzati dalla presenza di un sottile strato argilloso compatto (vernice) di rivestimento di colore nero-bruno.

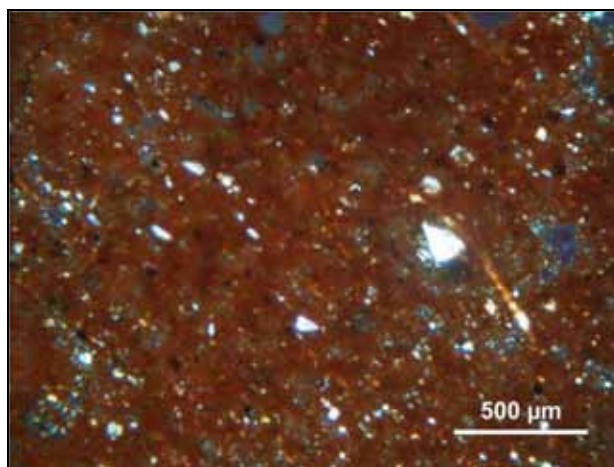


Figura 5.2.6.1. Campione di ceramica a vernice nera MPG6 da Capo Boeo (Marsala) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

Fabric Marsala-B (fig. 5.2.6.2 - campione MPG9), caratterizzata da una matrice di colore bruno, omogenea e debolmente attiva. Gli inclusi, pari a circa il 15%, sono moderatamente classati, di forma da angolosa a sub-arrotondata, e composti prevalentemente da quarzo con subordinati plagioclasti e K-feldspati, nonché da qualche frammento di roccia ignea intrusiva. La porosità, composta prevalentemente da vuoti di forma irregolare, è stimata intorno al 5%. Sulla superficie esterna il campione presenta una patina cinerognola di colore nero.

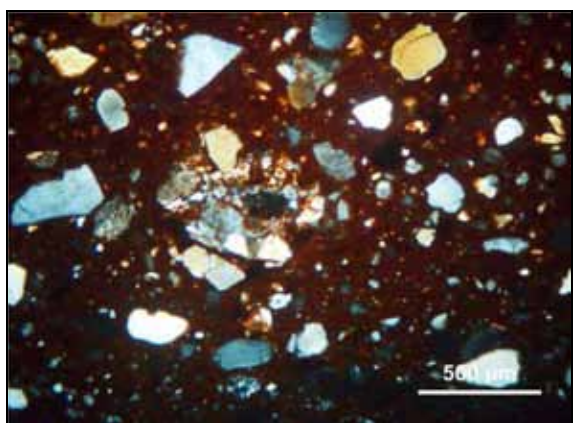


Figura 5.2.6.2. Campione MPG9 da Capo Boeo (Marsala) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x. Campione pertinente a un tegame del tipo a patina cinerognola.

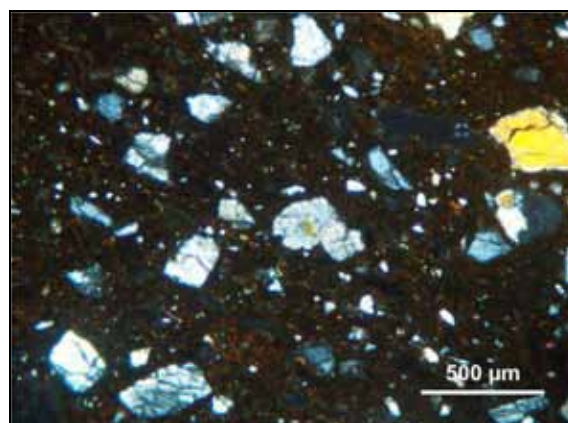


Figura 5.2.6.3. Campione MPG15 da Capo Boeo (Marsala) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x. Campione pertinente ad una pentola.

Fabric Marsala-C (fig. 5.2.6.3 - campione MPG15), caratterizzata da una matrice di colore bruno scuro, omogenea e moderatamente attiva. Gli inclusi, poco classati, di granulometria medio-grossolana e forma da angolosa a sub-arrotondata, sono attestati intorno al 15%. Essi sono composti prevalentemente da quarzo, plagioclasti e feldspati, accompagnati da frammenti di fillade e di roccia ignea intrusiva. I feldspati presentano la tipica alterazione in sericite. La porosità, pari al 5%, è composta prevalentemente da vuoti di forma irregolare.

La composizione mineralogica dei campioni è stata inoltre determinata per mezzo dell'analisi diffrattometrica a raggi X, i cui risultati sono riportati in tabella 5.2.6.2.

Tabella 5.2.6.1. Risultati dell'analisi petrografica in sezione sottile dei campioni provenienti da Capo Boeo (Marsala).

ID Sezione	Vernice nera	Matrice			Porosità %	Forma dei vuoti	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Miche	Plagioclasio	K-feldspato	Pirosseno	Roccia ignea intrusiva	Fillade	Alterazione sericite	Opachi
		Colore	Omogeneità	Attività ottica																	
MPG5	x	bruno chiaro	omogeneo	Inattiva	3	n.d.	<5	Angoloso	Sub-angoloso	molto fine	spazio singolo	Ben classati	x	x	x	x					x
MPG6	x	bruno chiaro	omogenea	Inattiva	3	n.d.	5	Angoloso	Sub-angoloso	molto fine	spazio singolo	Ben classati	x	x	x	x					x
MPG8	x	bruno chiaro	omogenea	Inattiva	3	n.d.	5	Angoloso	Sub-angoloso	molto fine	spazio singolo	Ben classati	x	x	x	x					x
MPG9		Bruno	omogenea	Debolmente attiva	5	Vuoti di forma irregolare	15	Angoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente e classati	x		x	x		x			
MPG10	x	bruno chiaro	omogenea	Inattiva	<3	n.d.	<5	Sub-angoloso	Arrotondato	molto fine	spazio doppio	Ben classati	x	x	x	x	x				x
MPG15		bruno scuro	omogenea	Moderatamente e attiva	5	vuoti di forma irregolare	15	Angoloso	Sub-arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x		x	x	x	

Tabella 5.2.6.2. Composizione mineralogica determinata tramite diffrazione dei raggi X dei campioni provenienti da Capo Boeo (Marsala).

Campione	Quarzo	K-feldspati	Plagioclasì	Miche e illiti	Analciime	Cloriti	Ematite
MPG5	+++	+++	+++	++	++	+	+
MPG6	+++	+++	+++	++	++		
MPG8	+++	+++	+++	++	++		
MPG9	+++	+	+				
MPG15	+++	++	++	++			

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso.

Mentre per i campioni identificabili come pentole e tegami (MPG9 e MPG15) si nota la netta prevalenza del quarzo accompagnato da plagioclasì e K-feldspati, e in un caso da miche, per quanto riguarda le ceramiche a vernice nera (MPG5, 6 e 8) si verifica la prevalenza di quarzo, plagioclasì e K-feldspati, tutti in quantità molto abbondante, con subordinate miche. Si riscontra, inoltre, nelle ceramiche a vernice nera, la presenza di abbondante analciime. Come riscontrato in petrografia, data l'assenza di termini vulcanici nella composizione degli impasti, si può ipotizzare che la presenza dell'analciime sia dovuta a fenomeni di alterazione post-deposizionale delle fasi vetrose.

Una selezione di quattro campioni è stata inoltre sottoposta ad analisi della composizione media dell'impasto ceramico tramite microanalisi EDS su preparati in polvere sottile. I risultati sono riportati in tabella 5.2.6.3.

Tabella 5.2.6.3. Risultati della microanalisi EDS degli impasti dei campioni da Capo Boeo (Marsala) espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
MPG 5	2,4	1,9	18,8	55,9	0,3	3,7	4,2	4,8	0,8	0,2	7,0	100,0
MPG 6	2,5	1,9	18,9	58,7	0,2	2,1	4,4	4,0	0,9	0,0	6,4	100,0
MPG 8	1,9	2,3	18,7	55,5	0,0	3,5	4,1	5,2	1,0	0,0	7,8	100,0
MPG 9	1,0	1,4	18,8	64,5	0,0	2,1	2,3	0,6	1,1	0,0	8,1	100,0

Come è possibile notare anche dal grafico in figura 5.2.6.4, tutti i campioni sono caratterizzati da un contenuto di ossido di calcio molto modesto, generalmente inferiore al 5%. La carenza di questo elemento appare in particolar modo marcata nel campione MPG9, classificabile come una ceramica da fuoco, nella quale, invece, si riscontra un contenuto elevato di ossido di silicio.

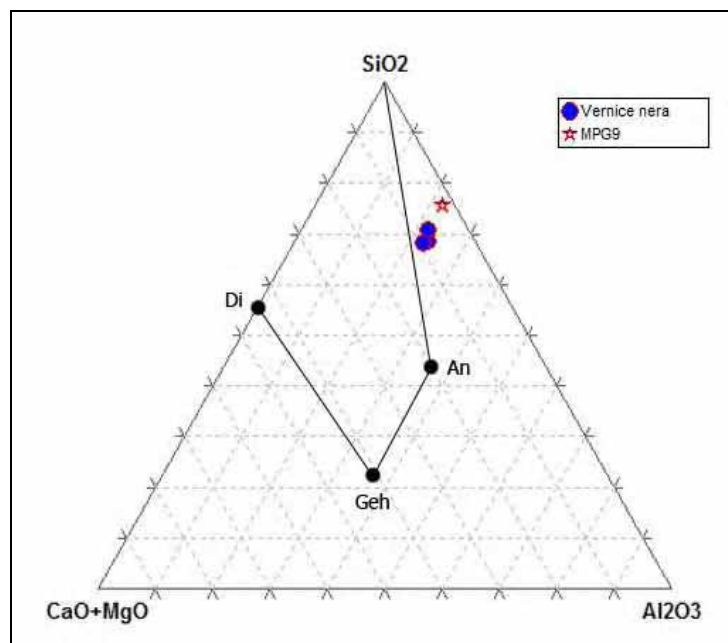


Figura 5.2.6.4. Diagramma ternario SiO₂ – CaO+MgO – Al₂O₃ della composizione degli impasti dei campioni provenienti da Capo Boeo (Marsala).

Ref.	TIPO	ORIGEN	PASTA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Ba	Sr
Mirti et al. (1998)	Campana A	Nápoles	rojo		18,8	5,01	3,49	1,53	4,99	3,12	0,764	0,135	293	192
Mirti et al. (1995)	Campana A				18,5	5,03	3,21	1,63	5,03	2,75	0,725	0,142	225	180
Picon (1988)	Campana A			59,5	19,4	5,8	4,7	1,6	5,2	2,7	0,74	0,145	419	251
Morel y Picon (1994)	Campana A			60,2	19,4	5,45	3,8	1,59	5,21		0,735	0,138	278	387
Mirti et al. (1998)	Campana B	Italia central	clara		17,8	7,12	9,68	3,36	2,50	0,861	0,930	0,157	444	324
Maggetti et al. (1981)	Campana B	Cales	crema	58,9	17,1	6,27	9,11	3,06	3,03	0,95	0,77	0,11	418	300
Maggetti et al. (1981)	Campana B	Cales	crema	59,5	17,4	6,60	9,0	3,37	2,96		0,79	0,11		
Picon (1988)	Camp. B-oide	Cales		58,0	16,7	6,6	11,2	2,8	3,1	0,6	0,75	0,107	393	346
Morel y Picon (1994)	Camp. B-oide	Cales		58,8	17,3	6,79	10,1	2,89	3,09		0,783	0,106	410	342
Picon (1988)	Campana B	Cosa		55,0	18,3	7,4	11,5	3,4	2,6	0,7	0,87	0,148	432	325
Morel y Picon (1994)	Campana B	Cosa		55,1	18,1	7,20	11,1	3,39	2,57		0,859	0,147	414	330
Mirti et al. (1998)	Campana B	imitación	clara o gris		16,1	6,09	12,5	2,85	2,76	0,862	0,803	0,107	471	457
Mirti et al. (1998)	Campana C	Sicilia oriental, Siracusa	gris		14,3	5,95	12,5	1,79	2,18	0,759	0,899	0,075	634	521
Morel y Picon (1994)	Campana C			59,3	15,1	6,16	13,1	1,92	2,06		0,844	0,066	532	627
Picon (1988)	Pequeñas estampillas			54,9	17,9	7,1	12,8	2,7	2,8	0,7	0,79	0,145	593	460
Morel y Picon (1994)	Barniz negro	Latium		55,3	17,9	7,14	11,8	2,66	2,76		0,794	0,144	613	458
Picon (1988)	Barniz negro	Rosas		57,7	19,8	7,7	6,9	2,3	3,3	1,1	0,96	0,077	870	217

Figura 5.2.6.5: Tabella della composizione degli impasti delle ceramiche a vernice nera desunta dalla bibliografia (da Domínguez Arranz et alii (2006)).

Per quanto riguarda le ceramiche a vernice nera (MPG5, 6 e 8), esse mostrano un contenuto di CaO non molto elevato, comunque oscillante tra il 4,0 e il 5,2 %. Tale parametro è stato preso in considerazione per confrontare i dati ottenuti con quelli disponibili in bibliografia, analogamente a quanto riportato da Domínguez Arranz *et alii* (2006), nel corso di uno studio sulla composizione di impasti ceramica a vernice nera dal sito di La Vispesa (Huesca, Spagna) (figura 5.2.6.5). Come è possibile osservare nella tabella di figura 5.2.6.5., soltanto la ceramica a vernice nera del tipo Campana A presenta un contenuto di ossido di calcio inferiore generalmente al 5%. In effetti, anche i risultati presentati da Mirti *et alii* (1998) e Mirti e Davit (2001) mostrano che questa stessa caratteristica è comune alla classe ceramica definita Campana A, che, infatti, si differenzia dalla Campana B e dalla Campana C proprio per il ridotto contenuto in CaO, variabile tra circa il 2% e il 5,55%. Di conseguenza, le ceramiche a vernice nera analizzate risultano compatibili con quelle riferibili alla tipologia della ceramica Campana A.

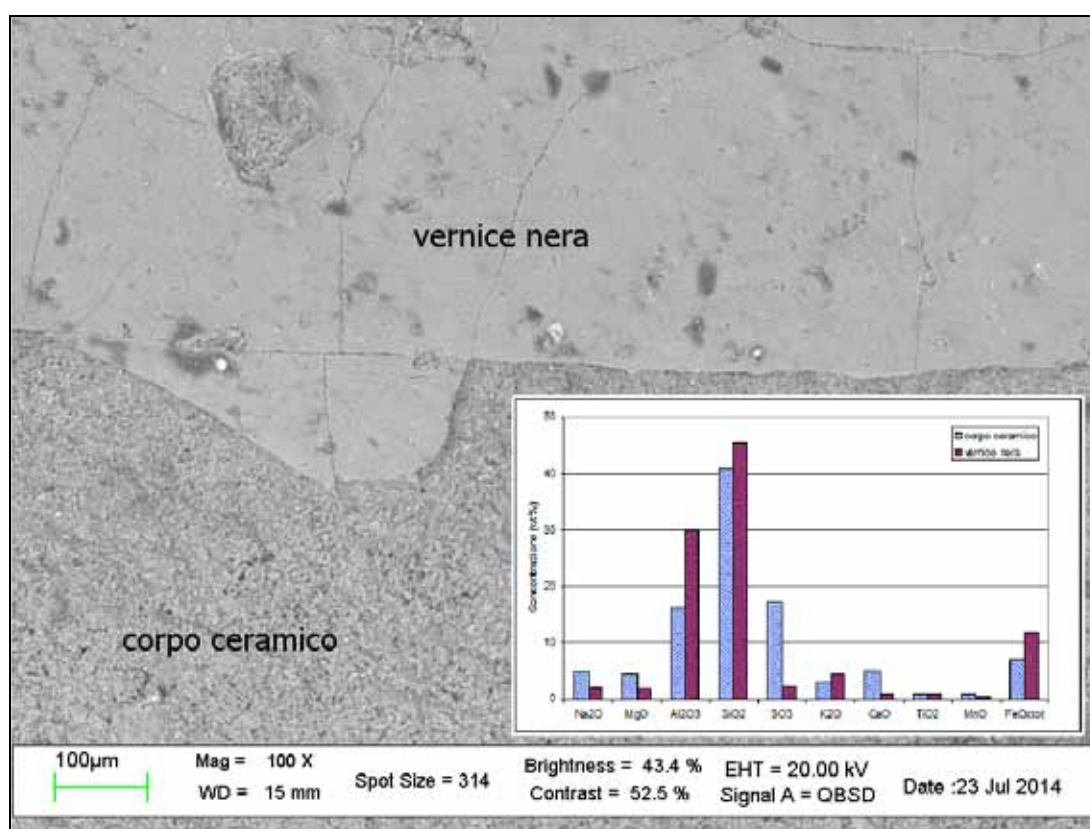


Figura 5.2.6.6. Immagine SEM in elettroni retrodiffusi della superficie del campione di ceramica a vernice nera MPG5 da Capo Boeo (Marsala). A lato, il grafico della differenza composizionale tra il corpo ceramico (azzurro) e la vernice nera (viola).

Per quanto riguarda lo strato di finitura, analogamente a quanto riportato in letteratura (Gliozzo *et al.*, 2004), la composizione delle vernici nere presenta una diminuzione del contenuto di CaO, accompagnata da un aumento del contenuto in ossidi di ferro, di K₂O e di Al₂O₃ rispetto al corpo ceramico sottostante, a testimoniare l'applicazione sulla superficie del manufatto di una sospensione argillosa molto depurata e arricchita in ossidi di ferro.

Questa stessa differenza di composizione tra il corpo ceramico e la vernice nera è stata riscontrata nel campione MPG5, nel quale (fig. 5.2.6.6) è, inoltre, possibile osservare la notevole compattezza dello strato di vernice rispetto al corpo ceramico sottostante.

Confrontando i dati di composizione ottenuti per la vernice nera dei campioni in studio con i dati disponibili in letteratura, e in particolare con quelli relativi alla composizione dei rivestimenti della Campana A e delle sue imitazioni sicule (Montana *et al.*, 2013), si è, ancora una volta, avuta conferma della ragionevolezza dell'attribuzione dei frammenti in studio alla tipologia della Campana A. Seguendo un approccio simile a quello di Montana *et alii* (2013), i dati sono stati analizzati tramite l'analisi in componenti principali (PCA) applicando una trasformazione *log-ratio* centrata (CLR), utilizzando i valori di Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ e FeO_x_{tot}. Il risultato dell'elaborazione statistica dei dati è mostrato in figura 5.2.6.7 dove, lungo le due componenti principali (PC1 e PC2), si colloca il valore medio riscontrato per i campioni in analisi, insieme ai valori di riferimento desunti dalla letteratura per la Campana A (A) e le imitazioni sicule (L1 e L2).

Attraverso il confronto dei dati è stato quindi possibile avvalorare nuovamente l'ipotesi dell'appartenenza dei campioni alla tipologia della Campana A, intendendo con questa denominazione la ceramica a vernice nera prodotta nell'area del Golfo di Napoli.

Per quanto riguarda la stima delle temperature di cottura, nonostante le differenze di attività ottica della matrice notate durante l'analisi petrografica, non è stato possibile attraverso l'analisi XRD determinare la presenza di fasi di neoformazione che

potessero fornire un indizio sulle condizioni di cottura, complice, in ciò, anche il basso contenuto di CaO degli impasti, elemento considerato il principale responsabile della formazione di neocomposti.

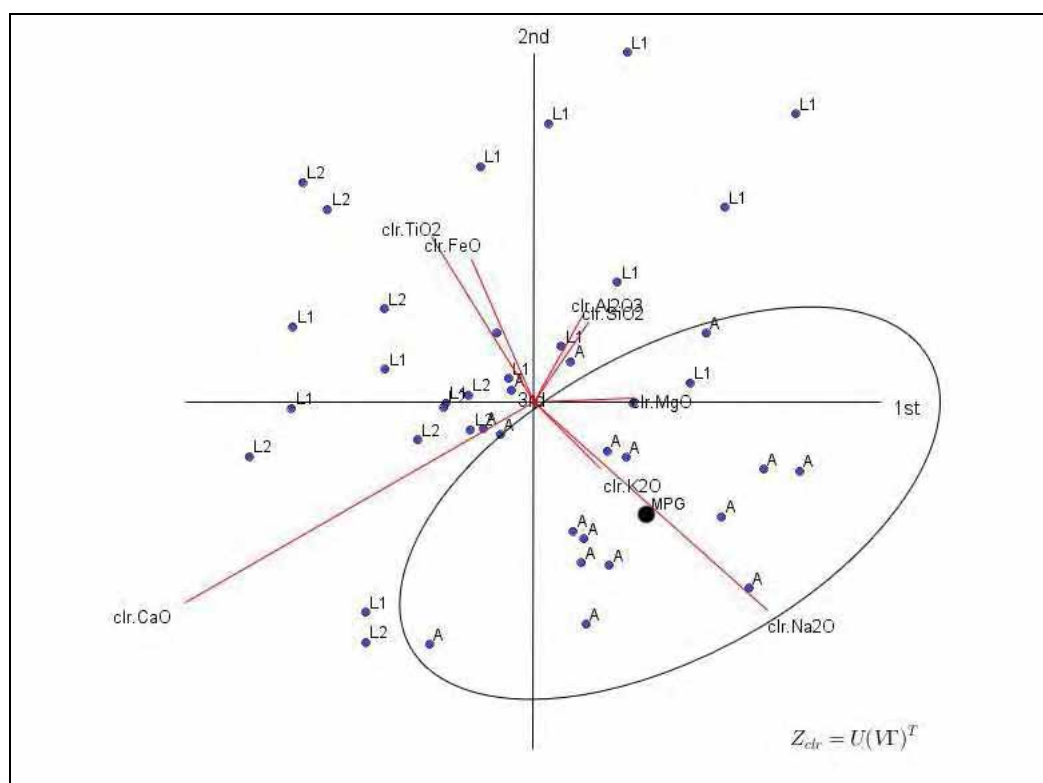


Figura 5.2.6.7. Grafico delle osservazioni per le componenti PC1 e PC2. Si distingue il valore MPG, all'interno del campo di esistenza delle vernici nera della Campania A (A), marcatamente differente da quello delle imitazioni della Sicilia (L1 e L2). Dati di riferimento da Montana et alii, 2013.

Si è provveduto, quindi, ad analizzare il corpo ceramico in frattura fresca mediante osservazione al SEM, in modalità elettroni secondari, previa metallizzazione in oro: le immagini risultanti sono mostrate nelle figure 5.2.6.8 e 5.2.6.9 per i campioni MPG8 e MPG15 rispettivamente. Le foto SEM, entrambe ottenute a 1200 ingrandimenti, mostrano due strutture molto diverse: quella del campione MPG8 appare estesamente vetrificata, mentre in quella del campione MPG15 è ancora visibile la struttura lamellare dei minerali argillosi. In particolare, la microstruttura del campione MPG15 risulta confrontabile con quella di argille non calcaree cotte a temperature di circa 550°C (Müller *et al.*, 2015).

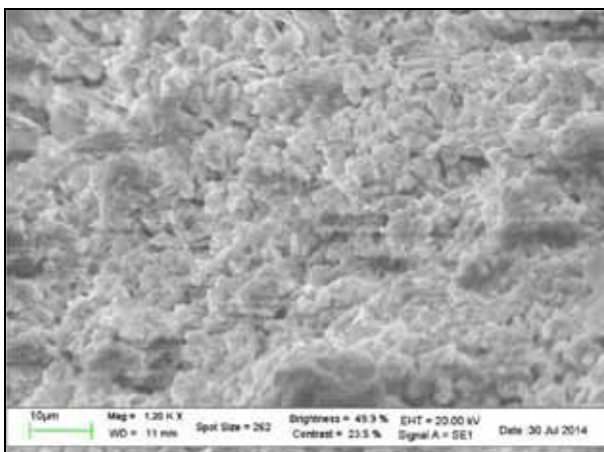


Figura 5.2.6.8. Immagine SEM in elettroni secondari per il campione MPG8 da Capo Boeo (Marsala).

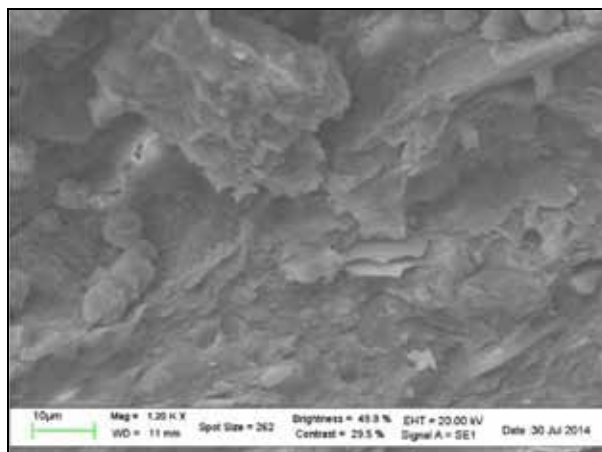


Figura 5.2.6.9. Immagine SEM in elettroni secondari per il campione MPG15 da Capo Boeo (Marsala).

Note conclusive

L'analisi delle ceramiche provenienti da Capo Boeo (Marsala) ha fornito interessanti risultati e spunti di riflessione.

Per quanto riguarda le tipologie ceramiche, è stato possibile accertare come pentole e tegami rappresentati dai campioni MPG9 e MPG15 siano caratterizzati da un impasto povero in calcio, contenente una frazione smagrante di medie dimensioni composta principalmente da quarzo, feldspati e frammenti di rocce silicatiche: tutti componenti adatti a conferire ai manufatti le proprietà "refrattarie" necessarie per sopportare l'esposizione alla fiamma.

Per quanto riguarda le ceramiche a vernice nera, attraverso lo studio della loro composizione è stato possibile supporre la loro attribuzione al gruppo della ceramica Campana A, una produzione in vernice nera tipica dell'area del Golfo di Napoli. Il sottile strato di rivestimento nero, continuo e compatto, sembrerebbe infatti essere stato ottenuto con un'argilla illitica molto fine e ricca di ossidi di ferro. Dalla microstruttura del corpo ceramico, la quale presenta una estesa vetrificazione, potrebbero invece ipotizzarsi temperature di cottura elevate, anche maggiori di 950°C.

Degna di nota è la presenza in queste ceramiche di analcime, una zeolite sodica ($\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) la cui presenza potrebbe essere messa in relazione a processi di alterazione post-deposizionali, non essendosi riscontrate tracce di vulcaniti

all'interno del corpo ceramico. A questo proposito la bibliografia è abbastanza ampia (Garrigós *et al.*, 2002; Schwedt *et al.*, 2006) e conferma che, di solito, la presenza di analcime è associata a impasti calcarei altamente vetrificati, oltre a essere collegata alla lisciviazione del potassio, e che tenderebbe ad aumentare proporzionalmente alla temperatura di cottura. Infatti, quando il corpo ceramico è sottoposto ad alte temperature, è favorita la formazione di una fase vetrosa ricca in potassio e particolarmente instabile in certe condizioni di giacitura; a seguito della lisciviazione del potassio, quindi, i silicati residui fisserebbero il sodio dall'ambiente deposizionale con la produzione di zeolite sodica. Pertanto, nel nostro caso, le alte temperature di cottura e la vetrificazione del campione potrebbero esser stati i fattori scatenanti di questo tipo di alterazione, che a parità di condizioni di giacitura, non si rileva nei campioni relativi alla ceramica da fuoco.

Tuttavia, considerando la possibile provenienza delle ceramiche dalla Campania, non si può escludere che l'analcime possa essere anche connesso con la composizione dell'argilla, derivante con buona probabilità da terreni vulcanici. Si segnala, comunque, che nello studio delle fasi mineralogiche presenti nelle argille campane non si rileva la presenza di analcime, come riportato da De Bonis (2011).

5.2.7. Ceramiche dal relitto di Punta Romana

Per quanto riguarda i frammenti ceramici provenienti dal relitto di Punta Romana, identificabili come anfore greco italiche, attraverso l'analisi petrografica (tab. 5.2.7.1) è stato possibile raggruppare i campioni all'interno di un'unica *fabric*, caratterizzata da una matrice omogenea di colore bruno, debolmente o moderatamente attiva, contenente piccoli cristalli di calcite e inclusi in percentuale variabile tra il 10 e il 20%. I clasti della frazione

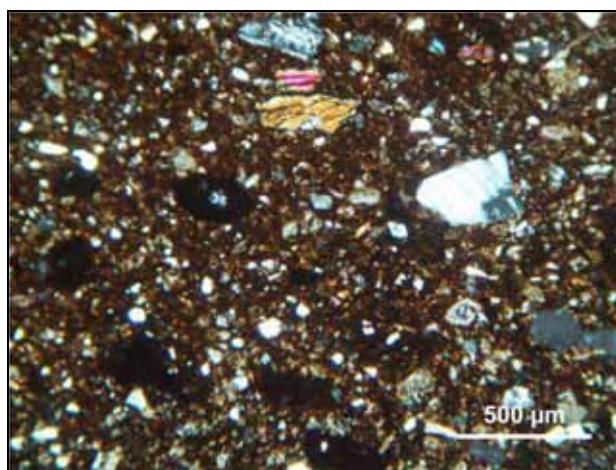


Figura 5.2.7.1. Campione PR6 dal relitto di Punta Romana in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

smagrante sono poco o moderatamente classati, principalmente costituiti da quarzo, feldspati, pirosseni e frammenti di rocce vulcaniche di tipo effusivo, con diverso grado di arrotondamento, a volte accompagnate da vetro vulcanico (fig. 5.2.7.1). Si rileva inoltre la contemporanea presenza di frammenti di roccia calcarea micritica e sparitica. L'attività della matrice nei campioni PR5 e PR6 e la presenza di microfossili farebbe però classificare questi impasti in una *sotto-fabric* distinta rispetto ai restanti campioni.

La composizione mineralogica, ottenuta mediante analisi di diffrazione a raggi X su polveri (Iezzi 2011), è riportata in tabella 5.2.7.2. La presenza prevalente del quarzo è accompagnata da pirosseni e feldspati, ascrivibili alla componente vulcanica del degrassante, come pure probabilmente le tracce di analcime. Le tracce di calcite potrebbero essere invece collegate ai frammenti di roccia calcarea osservati in sezione sottile.

Tabella 5.2.7.2. Risultati dell'analisi diffrattometrica a raggi X dei campioni di ceramica dal relitto di Punta Romana.

Campione	Quarzo	Pirosseni	Feldspati	Miche-illiti	Analcime	Calcite
PR1	+++	++	++	tr	tr	tr
PR2	+++	++	++		tr	
PR3	+++	++	++	tr	tr	
PR4	+++	++	++	tr	tr	
PR5	+++	++	++	tr		tr
PR6	+++	++	++	tr	tr	tr

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso; (tr) = tracce.

Per quanto riguarda la composizione chimica, i risultati delle analisi SEM-EDS condotte sugli impasti ridotti in polvere sono riportati in tabella 5.2.7.3. Osservando le composizioni chimiche media, spicca una differenza nel contenuto in CaO e MgO, che risulta essere significativamente maggiore nei campioni PR5 e PR6. Tale aumento può essere spiegato considerando la presenza di calcite micritica all'interno dell'impasto e di roccia calcarea associata a microfossili.

Tabella 5.2.7.1. Risultati dell'analisi petrografica per i frammenti di ceramica del relitto di Punta Romana.

ID Campione	Colore	Omogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Pirosseno	Scorie e vetro vulcanico	Roccia effusiva	Roccia calcarea	K-feldspato	Miche	Plagioclasio	Microfossili
PR 1	Rosso bruno	Omogenea	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	14%	Molto angoloso	Sub-angoloso	Media	spazio singolo	Poco classati	x	x	x	x	x		x	x	
PR 2	Bruno	Omogenea	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	11%	Molto angoloso	Sub-angoloso	media	spazio singolo	Poco classati	x	x		x	x		x	x	
PR 3	giallo bruno	omogenea con calcite dispersa	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	15%	Molto angoloso	Sub-angoloso	media	doppio spazio	Poco classati	x	x		x	X		x		
PR 4	bruno	omogenea con calcite dispersa	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	12%	Angoloso	Sub-angoloso	media	spazio singolo	Poco classati	x	x		x	x		x	x	
PR 5	bruno	omogenea	Moderatamente attiva	Vuoti di forma irregolare e canali	15%	Angoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x		x	x		x	x	x
PR 6	bruno	omogenea con calcite dispersa	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	18%	Angoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x	x	x	x		x		x

Tabella 5.2.7.3. Risultati della microanalisi EDS degli impasti espressi in ossidi wt% (errore $\pm 0,1$ wt%) per gli impasti delle ceramiche provenienti dal relitto di Punta Romana.

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO _x tot	Totale
PR1	2,4	6,9	17,4	53,9	2,8	9,5	0,7	6,5	100,0
PR2	2,3	4,3	15,0	57,4	2,7	7,5	1,1	9,8	100,0
PR3	2,5	3,6	14,3	55,9	2,5	9,6	0,5	10,9	100,0
PR4	2,6	4,8	16,8	54,1	3,2	10,1	0,9	7,3	100,0
PR5	1,6	9,4	16,4	46,5	2,7	15,9	0,7	6,7	100,0
PR6	1,5	6,2	16,2	51,1	2,7	14,6	0,8	6,8	100,0

Note conclusive

Integrando e operando confronti dei dati ottenuti dalle analisi con quelli desunti dalla bibliografia per campioni appartenenti alla medesima tipologia di anfore si è tentato di avanzare ipotesi circa la provenienza dei campioni in studio.

In particolare, già attraverso il confronto dei dati petrografici con quelli disponibili in letteratura, tra cui i documenti a disposizione all'interno del progetto *Immensa Aequeora*⁴, è stato possibile effettuare alcune considerazioni sulla possibile origine delle anfore greco-italiche oggetto di analisi. Infatti, considerate le caratteristiche dello smagrate utilizzato nell'impasto di queste ceramiche, caratterizzato dalla presenza di frammenti di rocce di origine vulcanica, appare verosimile, anche per confronto con materiali di origine nota pubblicati in letteratura (Olcese, 2010; Cibecchini e Capelli, 2013), poter restringere le zone di possibile provenienza di questi manufatti all'area interessata dalla fascia vulcanica tirrenica. Si nota, in particolare, una buona somiglianza tra gli impasti analizzati e quelli relativi alle produzioni di area campana (Iliopolous, 2010; Montana, 2010). Impasti con caratteristiche simili si riscontrano

anche tra i frammenti analizzati da Barone *et alii* (2011), e anche in questo caso si ipotizza una provenienza da area campana.

Inoltre, confrontando i dati chimici per i campioni in studio con quelli di gruppi di riferimento (Barone *et al.* 2011; Olcese, 2012) relativi a materiali della stessa tipologia per cui è stata verificata rispettivamente una provenienza dalla Sicilia e dalla Campania, è stato possibile

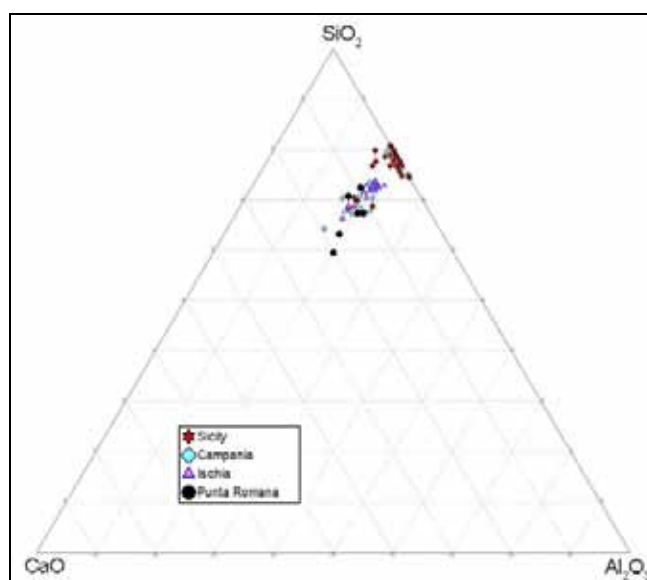


Figura 5.2.7.2. Diagramma ternario dove viene evidenziata la distribuzione dei campioni in studio provenienti dal relitto di Punta Romana rispetto a gruppi di riferimento provenienti dalla Sicilia e dalla Campania (Barone *et al.*, 2011) e da Ischia (Olcese, 2012).

⁴ <http://www.immensaequeora.org/publicazioni.html>

evidenziare come anche le anfore di Punta Romana possano rientrare nel *cluster* indicativo dei reperti di provenienza campana (fig. 5.2.7.2). Questo risultato è ulteriormente confermato osservando i diagrammi di dispersione in figura 5.2.7.3, dove si evidenzia generalmente una netta differenza nelle composizioni dei campioni provenienti dalla Sicilia, rispetto a quelli di provenienza campana: in quest'ultimo gruppo ricadono i frammenti ceramici di Punta Romana.

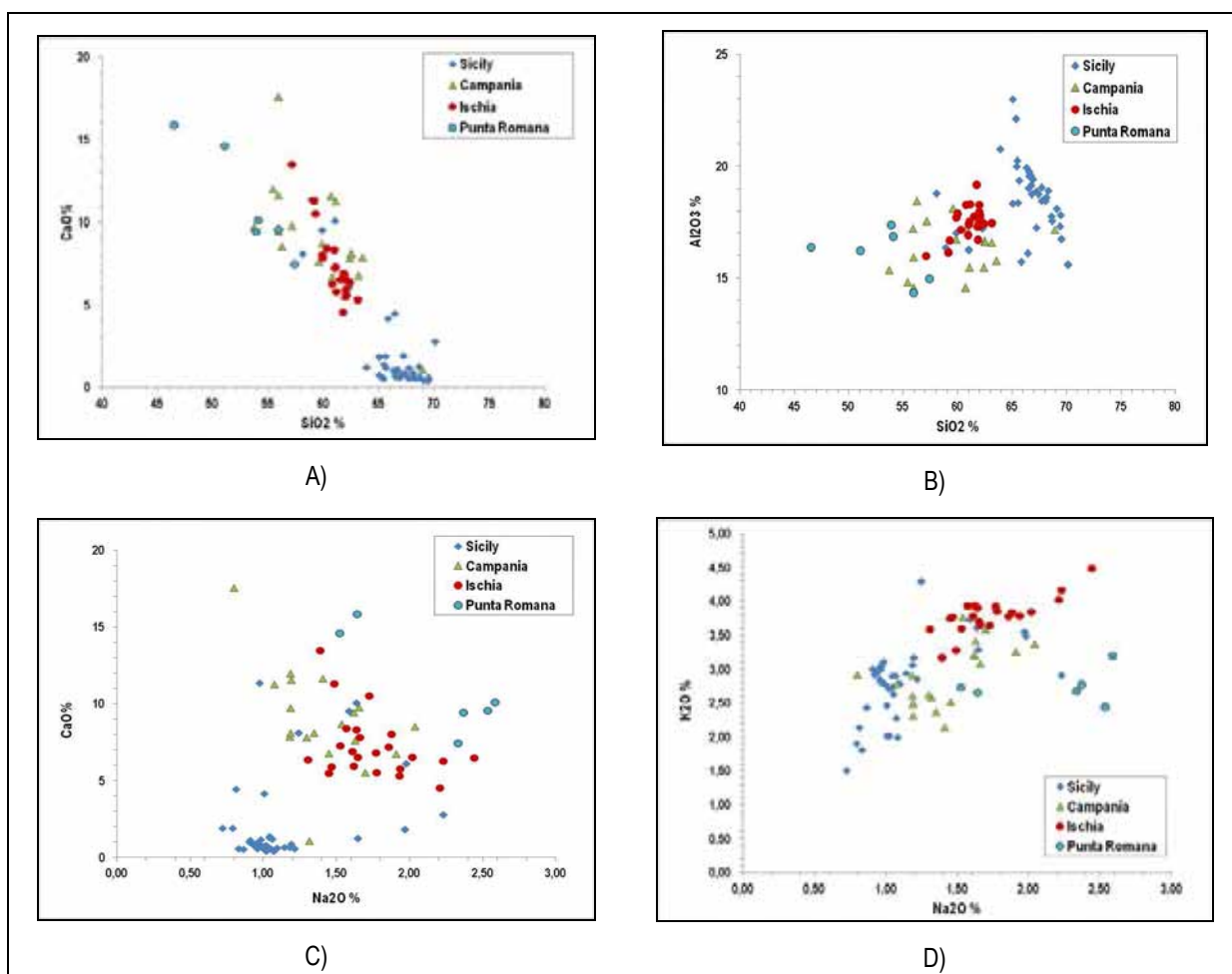


Figura 5.2.7.3. Diagrammi di dispersione (concentrazioni in wt%) dove sono rappresentati i campioni in studio provenienti dal relitto di Punta Romana rispetto a gruppi di riferimento provenienti dalla Sicilia e dalla Campania (Barone et al., 2011) e da Ischia (Olcese, 2012).

Incrociando le informazioni ottenute dai dati chimici con le composizioni riscontrate con l'analisi petrografica è stato così possibile avanzare delle ipotesi circa la provenienza delle anfore relative al naufragio di Punta Romana, le quali appaiono verosimilmente pertinenti alla regione della Campania. In particolare, nonostante le argille di Ischia fossero impiegate anche in officine napoletane, si potrebbe avanzare l'ipotesi di una produzione ischitana, dove è stata riscontrata la presenza di centri di

produzione della medesima tipologia di anfore (Olcese, 2010). Inoltre, la presenza di microfossili all'interno dei campioni PR5 e PR6 potrebbe far ipotizzare per questi reperti l'utilizzo di argille alluvionali affini anche a quelle disponibili, sempre in Campania, nell'area di Capua (De Bonis et al., 2014).

5.2.8. Ceramiche dal relitto delle Antefisse

Il relitto delle Antefisse, come suggerito dal nome, è caratterizzato dalla presenza di un carico di laterizi, quali antefisse, coppi ed embrici (A1-A4), accompagnato da anfore Dressel 21 (Campioni A5-A10). Sono inoltre stati rinvenuti frammenti di anfore Pascual 1 (A11), di tegami (A13) e di contenitori probabilmente identificabili come anfore Peacock & Williams 66 (A14). Lo studio petrografico di questi materiali ha permesso di identificare *fabric* differenti, descritte di seguito, mentre i risultati ottenuti dalle analisi dei singoli campioni sono riportati nella tabella 5.2.8.1.

Fabric Antefisse-A (campioni A1-A4 - fig. 5.2.8.1) È costituita da una matrice più o meno omogenea di colore giallo bruno chiaro, generalmente isotropa, contenente inclusi di granulometria media e forma arrotondata-subarrotondata, compresi tra 10% e 15%, molto spazati tra loro, e principalmente composti da quarzo, pirosseni e frammenti di rocce vulcaniche effusive, anche sottoforma di scorie.

Fabric Antefisse-B (campioni A5-A10 - fig. 5.2.8.2), costituita da una matrice rosso bruna, omogenea, debolmente attiva, contenente inclusi di granulometria fine e forma angolosa-subarrotondata, compresi tra il 9% e il 15%, a spaziatura singola o ravvicinata, ben classati e principalmente composti da quarzo, miche e frammenti di roccia calcarea. Degna di nota è la presenza di microfossili, identificabili come globigerine, sostituiti da ossidi di ferro.

Gruppi a sé stanti sono costituiti dai campioni A11, A12, A13 e A14, le cui caratteristiche sono riportate in dettaglio nella tabella 5.2.8.1.

Tabella 5.2.8.1. Risultati dell'analisi petrografica per le ceramiche del relitto delle Antefisse.

ID Campione	Colore	Omogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Inclusi %	Arrottondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quarzo eolico	Pirosseno	Scorie	Roccia vulcanica effusiva	Roccia calcarea	K-feldspato	Miche	Plagioclasio	ARF (Argillaceous Roc Fragments)	Microfossili	Deposizioni secondarie
A1	giallo bruno chiaro	presenta striature più scure	Isotropa	vuoti di forma irregolare	10%	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio-fine	Spazio doppio	Moderatamente classati	x		x	x	x							x
A2	giallo bruno chiaro	omogenea	Isotropa	vuoti di forma irregolare e canali	15%	Sub-angoloso	Arrotondato	Media	Spazio doppio	Poco classati	x		x	x				x				x
A3	giallo bruno chiaro	omogenea con striature nere	Isotropa	vuoti di forma irregolare, canali e vuoti planari	15%	Sub-angoloso	Arrotondato	medio-grossolana	Doppio spazio	Poco classati	x		x	x								x
A4	giallo bruno chiaro	omogenea	Isotropa	vuoti di forma irregolare, canali e vuoti planari	10%	Sub-angoloso	Arrotondato	medio-grossolana	doppio spazio	Poco classati	x			x			x	x	x			x
A5	rosso bruno	omogenea	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	9%	Angoloso	Sub-angoloso	fine	ravvicinata	Ben classati	x					x		x			x	x
A6	rosso bruno	omogenea	Debolmente attiva	Vuoti di forma irregolare e canali	10%	Angoloso	Sub-angoloso	fine	ravvicinata	Ben classati	x					x		x				x
A7	rosso bruno	omogenea	Debolmente attiva	Vuoti di forma irregolare	15%	Angoloso	Sub-angoloso	fine	ravvicinata	Ben classati	x					x		x			x	x

A8	rosso bruno	omogenea	Debolmente attiva	n.d.	10%	Angoloso	Sub- angoloso	fine	ravvicinata	Ben classati	x					x		x				x
A9	rosso- bruno	Omogenea	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	13%	Angoloso	Sub- angoloso	fine	ravvicinata	Ben classati	x					x		x	x			X
A10	rosso- bruno	Omogenea	Debolmente attiva	Vuoti planari e di forma allungata	13%	Sub- angoloso	Sub- arrotondato	medio-fine	spazio singolo	Moderatamente classati	x					x	x					X
A11	bruno	omogenea	Isotropa	Vuoti di forma allungata	9%	Angoloso	Sub- angoloso	medio-fine	spazio singolo	Moderatamente classati	x						x		x			X
A12	bruno	omogenea	Isotropa	Vuoti planari	13%	Arrotondato	Arrotondato	medio- grossolana	spazio singolo	Moderatamente classati		x										X
A13	bruno	omogenea	Isotropa	Vuoti planari	12%	Sub- angoloso	Sub- arrotondato	medio-fine	spazio singolo	Moderatamente classati	x				x							X
A14	bruno- rossiccio	omogenea	Debolmente attiva	Vuoti di forma irregolare e planari	15%	Sub- angoloso	Sub- arrotondato	grossolana	spazio singolo	Poco classati	x				x	x	x	x	x	x		X

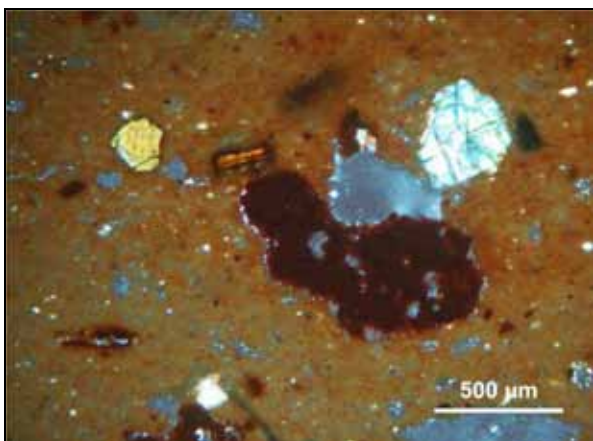


Figura 5.2.8.1. Campione A3 dal relitto delle Antefisse in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x. Campione pertinente ad un frammento di laterizio (embrace).

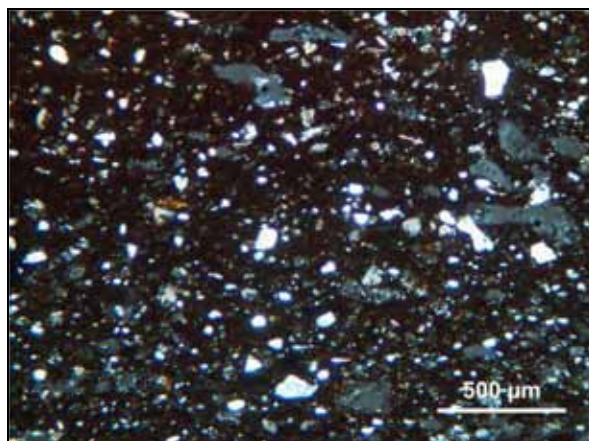


Figura 5.2.8.2. Campione A7 dal relitto delle Antefisse in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x. Campione pertinente ad un frammento di anfora Dressel 21.

La composizione mineralogica di 10 campioni appartenenti alle suddette *fabric* è stata inoltre indagata con l'ausilio della diffrazione a raggi X sulle polveri, i cui risultati (Iezzi, 2011) sono riportati nella tabella 5.2.8.2. Anche in questo caso la differenza tra i due gruppi di campioni, i laterizi e le anfore Dressel 21, appare abbastanza netta, in particolare per l'abbondante presenza di pirosseni accompagnati da tracce di analcime e di miche nei campioni A1÷A4, e per l'assenza di tali fasi mineralogiche nei restanti campioni di anfore.

Tabella 5.2.8.2. Risultati dell'analisi diffrattometrica a raggi X dei campioni dal relitto delle Antefisse.

Campione	Quarzo	Pirosseni	Feldspati	Miche-illiti	Analcime	Calcite
A1	+++	+++	++	tr	tr	
A2	+++	+++	++	tr	tr	tr
A3	+++	++	++	tr	tr	tr
A4	+++	+++	++	tr	tr	
A5	+++		++	tr		tr
A6	+++		++			tr
A7	+++		++			tr
A8	+++		++			tr
A9	+++		++			tr
A10	+++		+++			tr

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso; (tr) = tracce.

Per quanto riguarda la composizione chimica degli impasti, essa è stata indagata per una selezione di 9 campioni, come riportato in tabella 5.2.8.3.

Tabella 5.2.8.3. Risultati della microanalisi EDS degli impasti espressi in ossidi wt% ($\pm 0,1$ wt%) per gli impasti dei campioni dal relitto delle Antefisse.

Campione	Tipologia	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO _x tot	Totale
A1	Antefissa	2,0	4,6	13,5	53,2	1,7	17,1	0,7	7,2	100,0
A3	Embrice	2,0	5,3	12,9	55,2	1,5	15,3	0,8	6,9	100,0
A4	Coppo	2,1	3,1	14,7	54,4	2,3	14,3	1,2	8,0	100,0
A6	Anfora Dressel 21	1,4	2,3	13,8	62,9	1,8	6,9	1,5	9,4	100,0
A7	Anfora Dressel 21	0,9	3,2	13,1	61,6	2,5	7,8	0,5	10,3	100,0
A 11	Anfora Pascual1	1,0	4,5	16,4	61,0	1,9	5,4	1,0	8,8	100,0
A 12	fr. di recipiente	1,7	4,3	13,7	58,4	0,6	13,4	0,9	6,9	100,0
A 13	Tegame	0,5	3,9	25,6	55,8	1,9	0,8	1,5	9,9	100,0
A 14	Anfora P&W66	1,4	3,0	18,8	60,7	4,2	4,3	0,8	6,7	100,0

I dati chimici composizionali sono stati sottoposti ad analisi gerarchica (*cluster analysis*) utilizzando la distanza euclidea e il metodo di Ward come criterio di aggregazione. Il risultato è osservabile nel dendrogramma in figura 5.2.8.3, dove è possibile osservare la presenza di due gruppi principali: il primo comprende i campioni di laterizi e il campione incognito A12, pertinente a un generico recipiente (probabilmente un contenitore per granaglie). Il secondo gruppo è a sua volta costituito da due sottogruppi, il primo formato dal solo campione A13 (tegame), il secondo dai materiali anforici (A6, A7, A11 e, sebbene distanziato, A14).

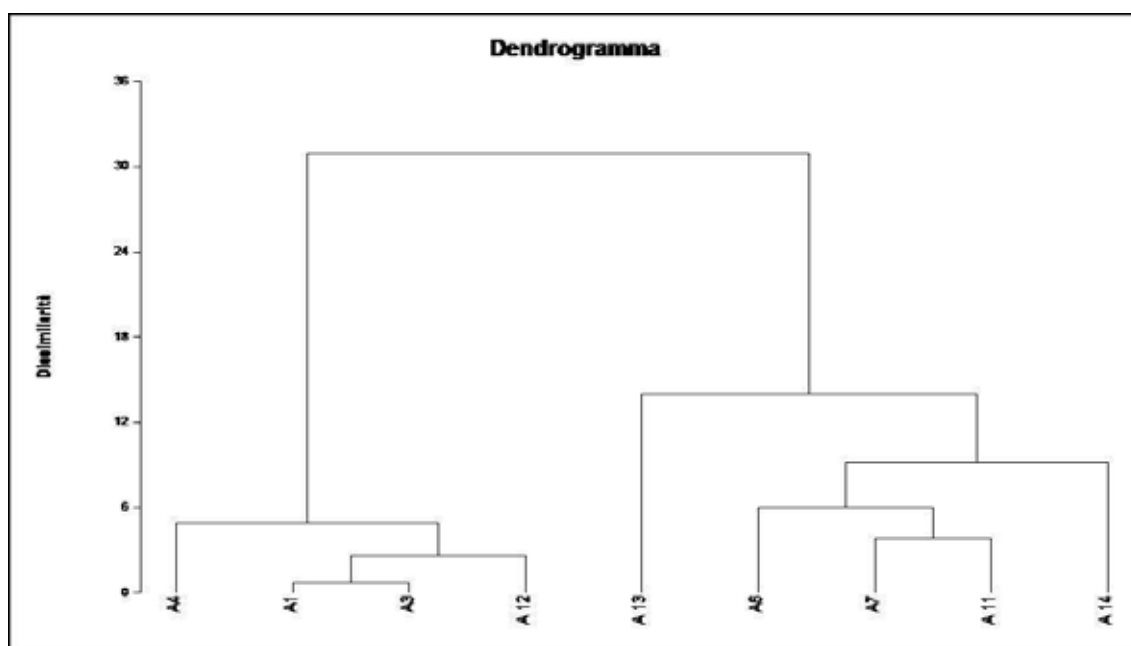


Figura 5.2.8.3. Dendrogramma risultante dall'analisi ascendente gerarchica effettuata sui dati composizionali relativi ai campioni dal relitto delle Antefisse.

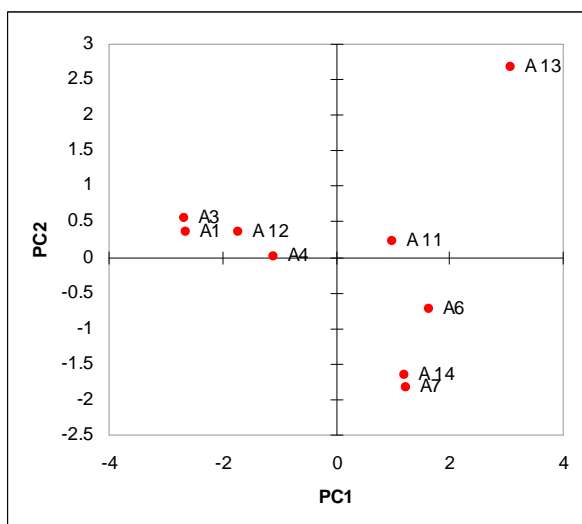


Figura 5.2.8.4: Grafico degli scores PC1-PC2 della PCA effettuata sui dati dei campioni dal relitto delle Antefisse.

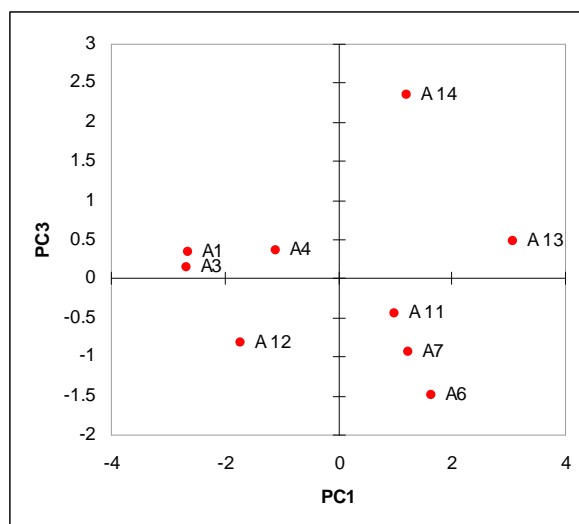


Figura 5.2.8.5: Grafico degli scores PC1-PC3 della PCA effettuata sui dati dei campioni dal relitto delle Antefisse.

Un risultato molto simile si ottiene con l'Analisi in Componenti Principali, come mostrato nei grafici degli *scores* in figura 5.2.8.4 e 5.2.8.5, in grado di spiegare rispettivamente il 67% e il 61% della variabilità dei dati, e nel grafico 3D per le tre componenti principali (figura 5.2.8.6).

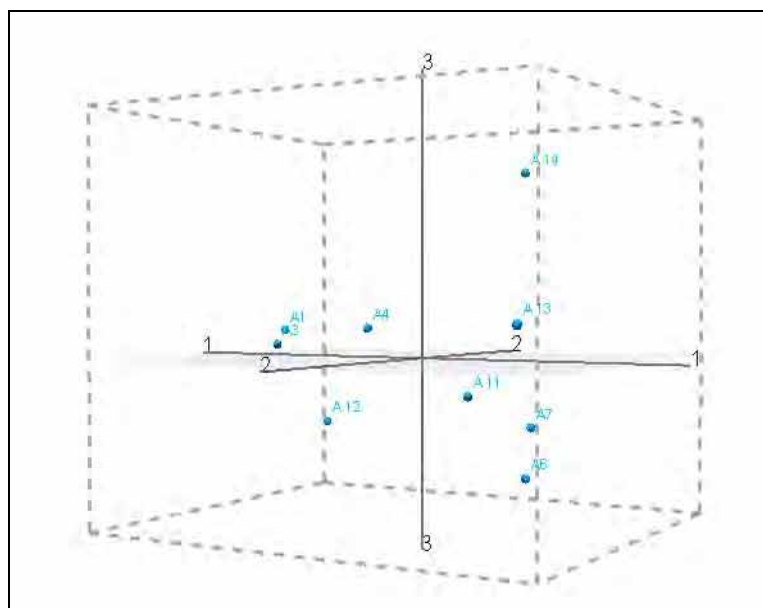


Figura 5.2.8.6. Grafico degli scores per la PC1, PC2 e PC3 della PCA effettuata sui dati composizionali dei campioni dal relitto delle Antefisse.

In particolare, dall'analisi dei componenti principali si evidenzia ancora una volta una netta differenziazione tra i laterizi e i materiali anforici, mentre per il campione A12 si palesa una certa affinità composizionale con il gruppo dei laterizi, anche se il campione è visibilmente parte di una forma chiusa a parete abbastanza sottile.

Note conclusive

Già a partire dai dati dell'analisi petrografica e da quelli dell'analisi mineralogica e composizionale, i frammenti provenienti dai laterizi e quelli delle anfore Dressel 21 risultano separatamente coerenti tra loro, tanto da formare due gruppi ben distinti. Per quanto riguarda i frammenti di anfore Dressel 21, la composizione mineralogica e in particolare la presenza di microfossili, identificabili come globigerine sostituite da ossidi di ferro, porterebbe ad avanzare un'ipotesi circa la loro provenienza. La loro composizione risulta, infatti, essere differente da quella attestata per le produzioni delle fornaci operanti nel Lazio e nella Campania, nelle quali si riscontra abbondanza di elementi derivati da vulcaniti; al contrario, l'assenza di vulcaniti, unita alla presenza di microfossili sostituiti da ossidi di ferro evidenzerebbe caratteristiche compatibili tra queste anfore e quelle prodotte nelle fornaci di Alcamo Marina (TP) nella Sicilia nord-occidentale (Capelli e Piazza, 2006).

Degno di nota è inoltre il campione A13, nel quale la composizione petrografica, nettamente differente dalle altre, rispecchia la funzione originaria del manufatto (si tratta, infatti, di un tegame), presentando al suo interno minerali, quali quarzo, feldspati e silicati in genere, utilizzati in qualità di smagrante e dalle proprietà refrattarie.

La petrografia dell'anfora identificata come Pascual 1 (campione A11) rispecchia invece quella riscontrata nello stesso tipo di anfore prodotte in Spagna e riportata dal database dell'Università di Southampton⁵, tuttavia per un'attribuzione certa sarebbero necessarie ulteriori analisi di confronto con campioni di provenienza nota.

5.2.9. Ceramica copta da Sohag (Egitto)

Le ceramiche provenienti dalla zona di Sohag, un sito monastico copto a circa 60 Km a nord di Luxor, sono state analizzate sia per determinare la composizione del corpo ceramico, sia per caratterizzare la natura dei rivestimenti argillosi e delle decorazioni al fine di definirne la tecnologia di produzione.

⁵ http://archaeologydataservice.ac.uk/archives/view/amphora_ahrb_2005/petrology.cfm?id=268

Analisi del corpo ceramico

Vengono di seguito riportati i risultati dell'analisi petrografica dei campioni di ceramica copta provenienti rispettivamente dagli scavi dell'archeologica del Convento Bianco (CB), dal villaggio di El-Sheik Hamad (ESH) e da un insediamento eremitico rupestre (CAVE), tutti nei pressi di Sohag (Egitto).

Campione CB/5a (fig. 5.2.9.1): La percentuale di inclusi è pari al 10%. La granulometria è media con inclusi generalmente moderatamente classati, da sub-angolosi ad arrotondati, disposti con una spaziatura singola.

La componente dominante è costituita da quarzo eolico e da particelle con i bordi arrotondati dall'azione meccanica eolica, tipica dell'ambiente desertico. Sono inoltre comuni plagioclasti e clinopiresseni, mentre è rara la selce.

La matrice si presenta di colore rosso bruno in superficie tendente al nero-bruno verso il centro dello spessore. Essa mostra un'attività ottica praticamente assente.

La porosità è pari a circa il 20% ed è caratterizzata dalla presenza di vuoti planari e canali orientati parallelamente alla superficie, nonché da vuoti di forma irregolare. Degna di nota è la presenza di materiale organico vegetale non carbonizzato all'interno dei canali.

La ceramica presenta degli strati decorativi superficiali, apparentemente costituiti da un livello di calcite micritica e uno strato molto sottile di colore nero.

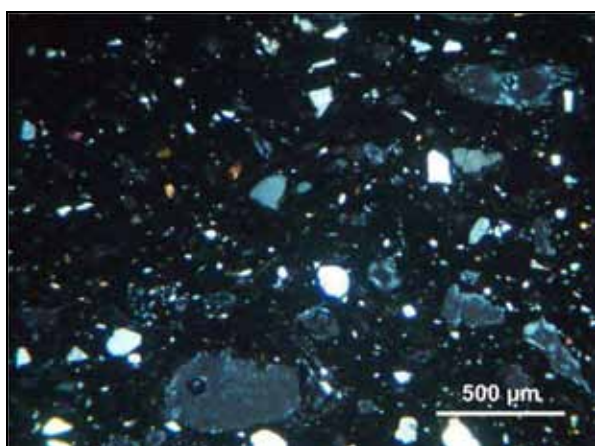


Figura 5.2.9.1. Campione CB/5a dal Convento Bianco (Sohag - Egitto) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x.

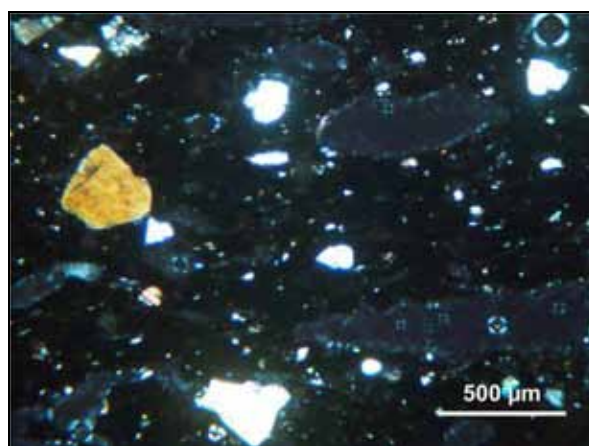


Figura 5.2.9.2. Campione ESH4 da El Sheik Hamad (Sohag - Egitto) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x

Campione ESH4 (fig. 5.2.9.2): La presenza di inclusi a granulometria medio-grossolana è pari a circa l'11%. Essi sono di forma variabile da sub-angolosa ad arrotondata, moderatamente classati e disposti secondo una spaziatura singola. La componente dominante è rappresentata da quarzo, anche di tipo eolico, accompagnato da plagioclasti. La matrice, di colore disomogeneo rosso-bruno tendente al nero, è otticamente isotropa. La porosità, pari a circa il 20%, è composta da vuoti allungati e da vuoti di forma irregolare. Si segnala infine la presenza di un ingobbio dipinto sulla superficie esterna del manufatti.

Campione ESH5 (fig. 5.2.9.3): La presenza di inclusi, a granulometria media, è attestata intorno al 15%. Essi sono moderatamente classati, di forma da angolosa ad arrotondata, disposti secondo una spaziatura singola. La componente dominante è il quarzo, che si presenta anche in forma angolosa. Frequente la presenza di plagioclasti e frammenti di roccia ignea effusiva di tipo basaltico, in cui sono riconoscibili plagioclasti, minerali opachi e clinopirosseni. Comuni miche brune disperse nella matrice. Rari cristalli di pirosseno. Molto raro il quarzo policristallino e un frammento angoloso di agata, che mostra la tipica struttura stratificata. La matrice si presenta di colore rosso bruno in superficie tendente al bruno scuro al centro dello spessore. Essa appare otticamente inattiva. La porosità è pari a circa il 15%, composta principalmente da vuoti planari e di forma irregolare.

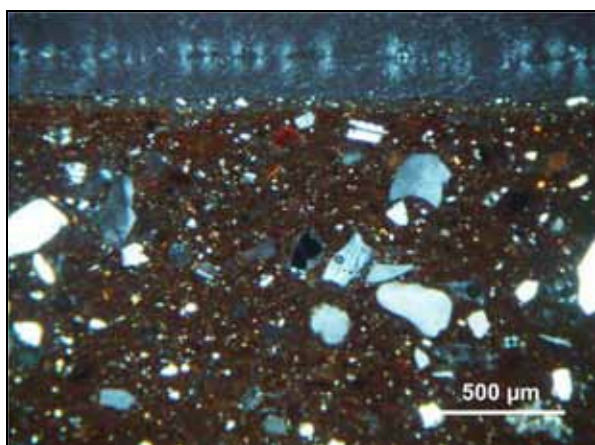


Figura 5.2.9.3. Campione ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag - Egitto) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x

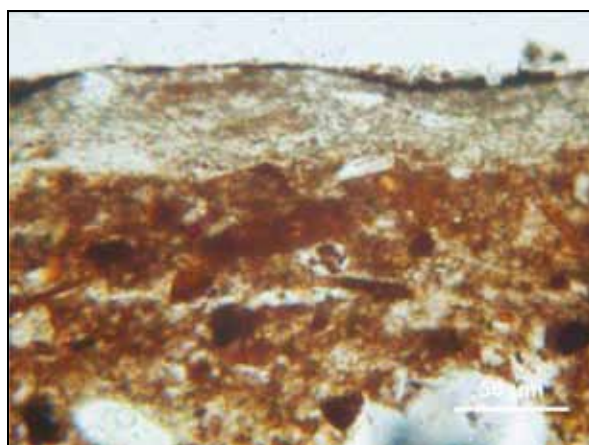


Figura 5.2.9.4. Campione ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag - Egitto) in sezione sottile: strato di ingobbio dipinto. Osservazione al solo polarizzatore – 400x.

Il rivestimento della ceramica consta di uno strato di ingobbio di colore beige, otticamente inattivo, sormontato da un sottile strato di colore rosso-bruno chiaro (fig. 5.2.9.4).

Campione ESH7b (fig. 5.2.9.5). Gli inclusi, di granulometria medio grossolana, sono pari al 15%. Di forma variabile tra sub-angolosa e arrotondata, i grani sono disposti secondo una spaziatura singola.

Nell'ambito della frazione di aggregato si osserva che la componente dominante è il quarzo, e che piccoli plagioclasti e pirosseni sono generalmente comuni; sono inoltre presenti frammenti di roccia sedimentaria di tipo arenite e frammenti di vetro vulcanico, che in alcuni casi hanno una struttura vescicolata simile a quella della pomice. La matrice, di colore rossastro in superficie e tendente al bruno-nerastro verso il centro dello spessore, mostra una debole attività ottica.

La porosità è pari al 15% ed è composta prevalentemente da canali e vuoti planari orientati parallelamente alla superficie esterna. Sono presenti anche vuoti di forma irregolare. Da notare la presenza di materiale organico vegetale parzialmente combusto all'interno della porosità.

Il rivestimento della ceramica consiste di tre strati di colorazione differente. Un primo sottile strato di ingobbio beige a contatto con il corpo ceramico è sormontato da uno strato decorativo di colore rosso all'incirca del medesimo spessore. Entrambi gli strati mostrano una moderata attività ottica. Il livello più esterno è costituito da un sottile strato di colore bruno scuro.

Campione CAVE009 (fig. 5.2.9.6): Gli inclusi, di granulometria medio-grossolana, sono presenti in percentuale di circa il 17%. Essi sono di forma variabile tra sub-angolosa e ben arrotondata, poco classati e disposti secondo una spaziatura singola. La componente dominante è il quarzo, anche di tipo eolico, accompagnato da plagioclasti e pirosseni.

La matrice, di colore variabile dal rosso-bruno al nero, è otticamente isotropa. La porosità, pari a circa il 20%, è composta da vuoti allungati e vuoti di forma irregolare.

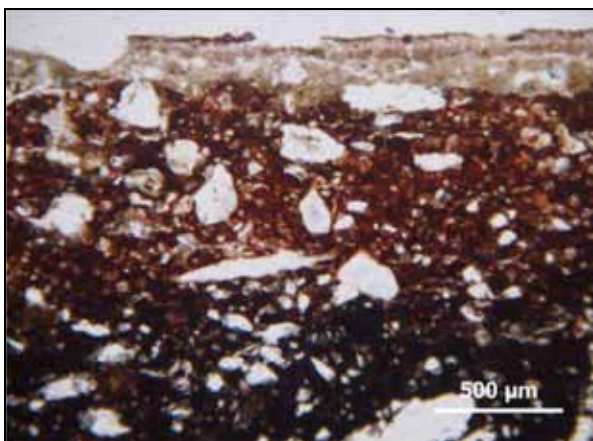


Figura 5.2.9.5. Campione ESH7b da El Sheik Hamad (Sohag - Egitto) in sezione sottile: in alto gli strati di ingobbio dipinto. Osservazione al solo polarizzatore – 40x

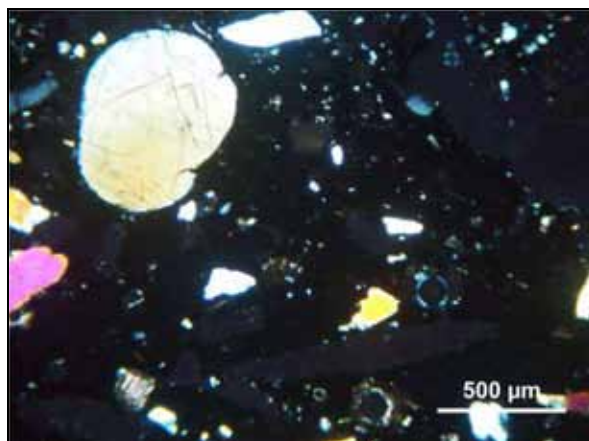


Figura 5.2.9.6. Campione CAVE009 dall'insediamento eremitico (Sohag – Egitto) in sezione sottile. Osservazione a polarizzatori incrociati – 40x

La composizione media dei corpi ceramici di tre campioni è stata ottenuta attraverso l'analisi SEM-EDS degli impasti ridotti in polvere.

E' consuetudine, seguendo le convenzioni internazionali, esprimere i risultati in percentuali di ossidi. In questo caso, essendo stato rivelato un quantitativo di cloro tale da far ritenere probabile la presenza di cloruri in qualità di sali solubili, si è scelto di considerare anche i risultati espressi in elementi (tab. 5.2.9.1).

Tabella 5.2.9.2. Risultati della microanalisi EDS espressi in elementi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$) per i campioni di ceramica copta da Sohag (Egitto).

Campione	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Totale
ESH7b	7,5	45,8	2,8	1,5	6,2	20,2	0,3	0,3	2,8	1,8	3,7	0,8	0,2	6,4	100,0
ESH5	4,0	50,3	1,2	1,4	7,7	23,7	0,1	0,1	1,0	1,4	3,4	0,8	0,1	5,0	100,0
CB5a	3,4	49,9	0,9	1,3	8,0	23,9	0,1	0,0	0,2	1,5	3,7	0,9	0,0	6,2	100,0

Come è possibile notare dalla tabella 5.2.9.1, la presenza di cloro è stata rivelata soprattutto nei campioni provenienti dal sito di El Sheikh Hamad (ESH5 e ESH7b), a indicare una possibile precipitazione di cloruri dovuta alla giacitura dei reperti nel terreno. Osservando le correlazioni possibili tra il cloro e gli elementi costituenti i cloruri più diffusi (sodio e potassio) si conferma la presenza di Halite (NaCl) in qualità di componente solubile.

In conseguenza di ciò, il contenuto di sodio rilevato nella ceramica risulta essere più alto del valore reale a causa della presenza di cloruro di sodio. Si è quindi sottratto il contributo del sodio legato al cloro sottoforma di cloruro di sodio, in modo tale da poter stimare quello relativo al solo contributo dell'impasto ceramico: i risultati

ottenuti sono stati quindi riportati in percentuale peso di ossidi nella tabella seguente.

Tabella 5.2.9.3. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$) per i campioni di ceramica copta da Sohag (Egitto).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
ESH7b	1,4	3,1	14,9	57,0	0,7	1,0	2,8	6,7	1,7	0,3	10,4	100,0
ESH5	0,8	2,7	17,2	61,5	0,4	0,5	1,9	5,8	1,6	0,0	7,7	100,0
CB5a	1,0	2,4	17,3	59,6	0,3	0,3	2,2	6,0	1,7	0,0	9,2	100,0

La composizione degli impasti appare molto simile e sembrerebbe ricadere per tutti i campioni nella stessa area, compresa al confine tra le argille ricche e quelle povere di calcio, come mostrato nella figura 5.2.9.7.

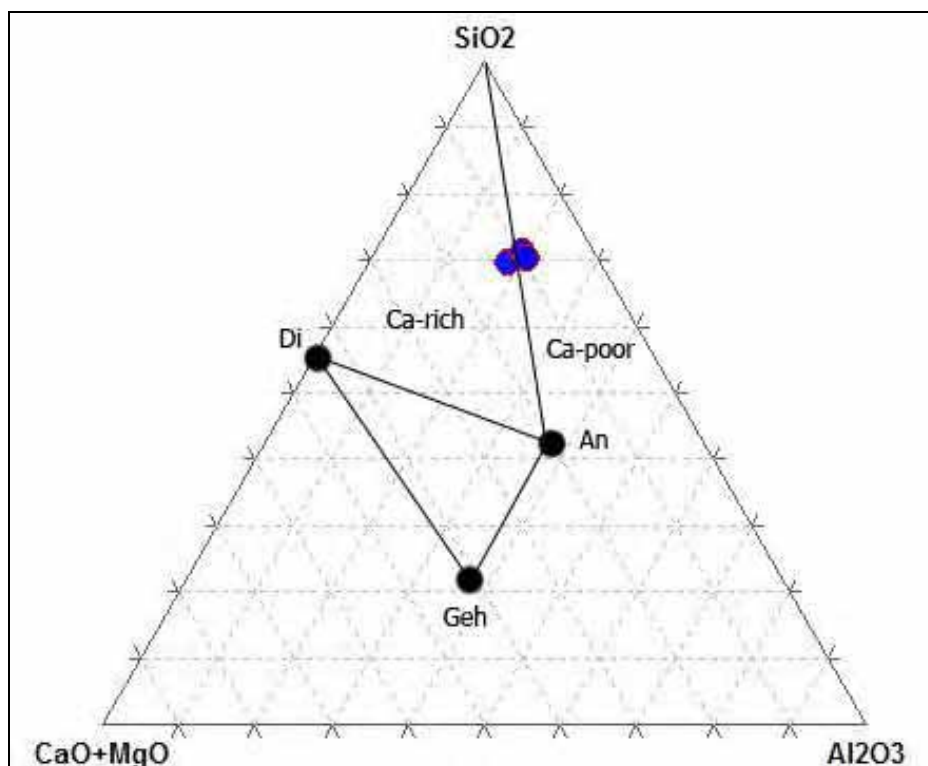


Figura 5.2.9.7. Diagramma ternario $\text{SiO}_2 - \text{CaO}+\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ per la composizione degli impasti delle ceramiche copte da Sohag (Egitto).

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulle fasi presenti all'interno dei corpi ceramici, i campioni sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica: i termogrammi risultanti sono mostrati nelle figure 5.2.9.8 ÷ 5.2.9.10.

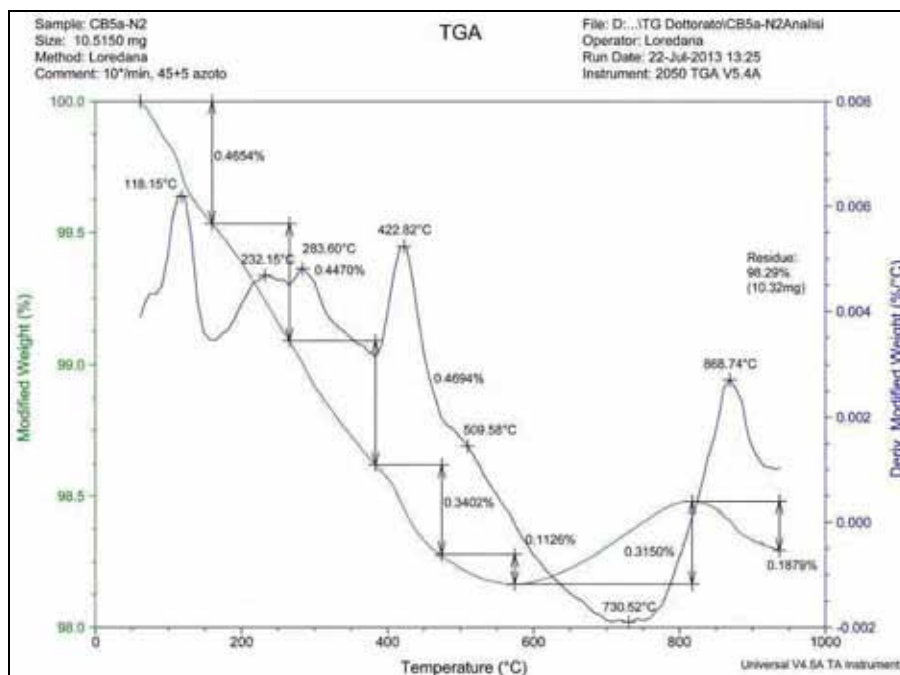


Figura 5.2.9.8. Termogramma TG-DTG relativo al campione CB5a dal Convento Bianco di Sohag (Egitto).

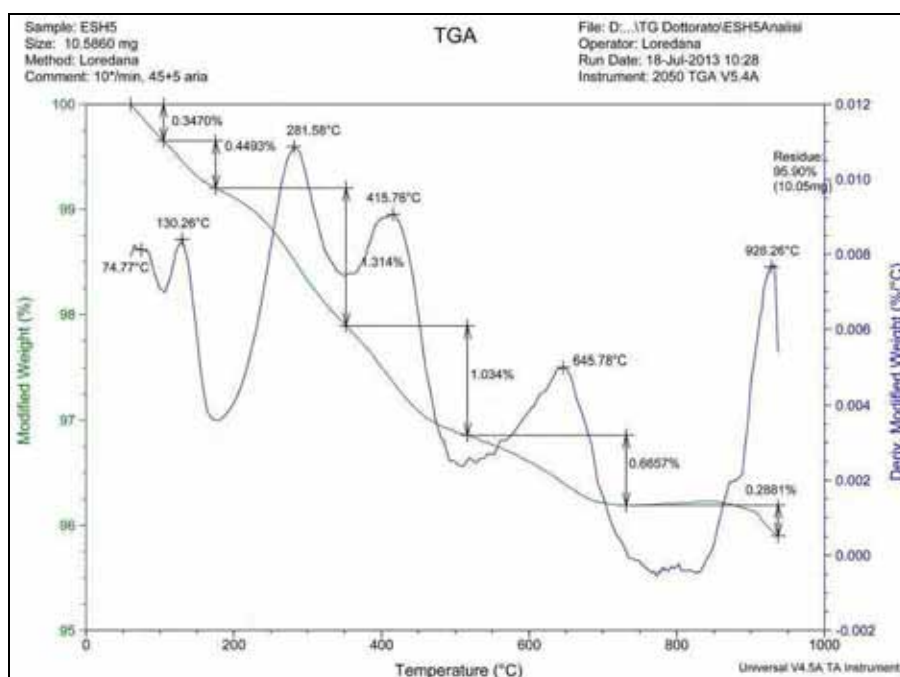


Figura 5.2.9.9. Termogramma TG-DTG relativo al campione ESH5 da El Sheik Hamad – Sohag (Egitto).

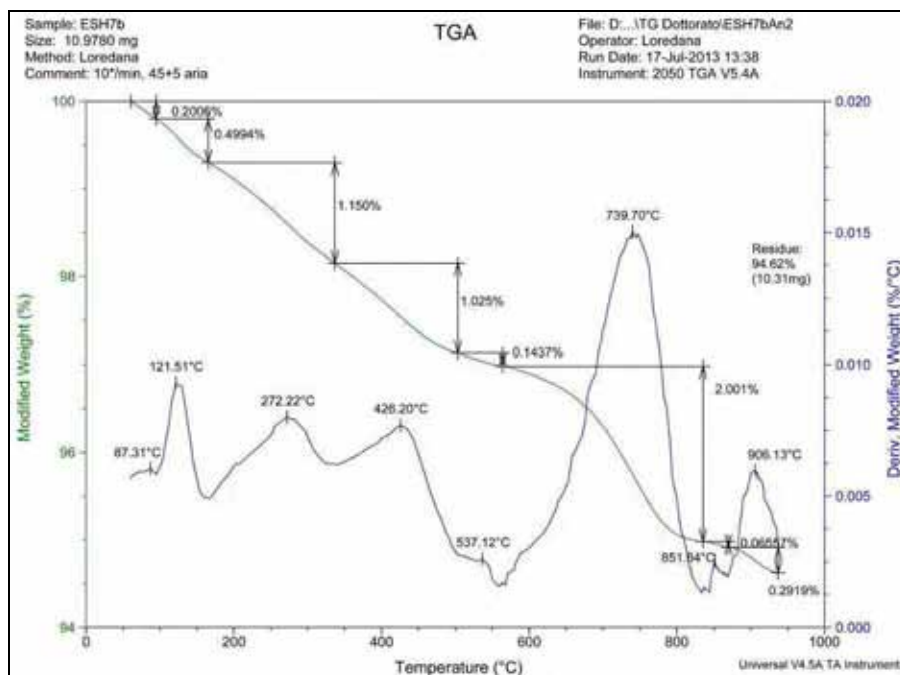


Figura 5.2.9.10. Termogramma TG-DTG relativo al campione ESH7b da El Sheik Hamad – Sohag (Egitto).

Come è possibile notare osservando i termogrammi, le perdite di peso sono in genere molto contenute e si aggirano al massimo intorno al 5%. Esse sono dovute all'evaporazione dell'acqua adsorbita dai corpi ceramici nell'intervallo tra i 100 e i 200°C, mentre tra 200 e 450°C si registrano perdite in peso dovute alla combustione di sostanze organiche presenti negli impasti: in effetti, residui vegetali sono stati identificati nelle sezioni sottili dei campioni CB5a ed ESH7b.

Soltanto il campione ESH5 presenta una evidente perdita di peso nel *range* di deidrossilazione delle argille intorno ai 650°C, tuttavia la quantità di materiale perso è molto esigua (0,67% circa).

Solamente il campione ESH7b presenta invece lo step di decomposizione tipico dei carbonati intorno ai 740°C, caratterizzato da una perdita in peso di circa il 2%, segno che in cottura la ceramica non deve aver raggiunto tale temperatura.

I campioni provenienti dal El Sheik Hamad (ESH5 e ESH7b) presentano entrambi una ulteriore perdita di materiale intorno ai 900°C; questo valore di temperatura è tipico della decomposizione dei cloruri (halite), presenti all'interno del corpo ceramico in qualità di sali solubili, come già determinato tramite analisi SEM-EDS degli impasti.

Un caso particolare è rappresentato dal campione CB5a, nel quale si nota un leggero aumento di peso centrato intorno ai 730°C e una successiva perdita intorno agli 870°C. Ciò potrebbe essere connesso con la decomposizione dei silicati e la successiva ossidazione del ferro da essi proveniente. Ben evidente, nel caso dell'analisi condotta in aria, tale fenomeno si è presentato, seppur in forma ridotta, anche dopo aver condotto per verifica l'analisi in flusso di azoto, nonostante l'elevata purezza del gas. Lo stesso campione è stato quindi sottoposto ad analisi di diffrazione dei raggi X (fig. 5.2.9.11); sono stati così rilevati i riflessi relativi al quarzo e ai plagioclasti, utilizzati in qualità di smagranti, e quelli attribuibili all'illmenite e a un componente della famiglia degli anfiboli. Quest'ultimo minerale potrebbe essere responsabile del particolare fenomeno osservato in analisi termica. Non risultano invece presenti riflessi attribuibili a minerali argillosi o a composti di neoformazione.

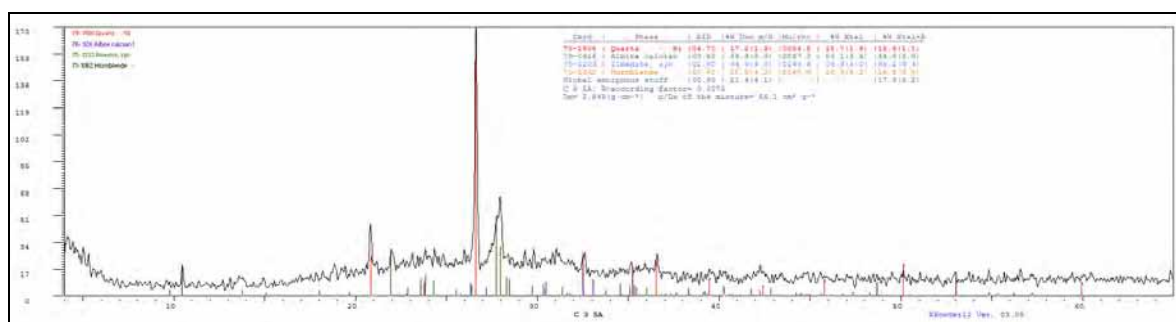


Figura 5.2.9.11. Diffratogramma relativo al campione CB5a dal Convento Bianco di Sohag (Egitto).

Analisi delle decorazioni e dei rivestimenti

Al fine di caratterizzare le decorazioni presenti sulle ceramiche in esame, è stata indagata la superficie di alcuni dei campioni attraverso la microanalisi EDS, effettuata sia sui frammenti tal quali che in sezione.

Per quanto riguarda il campione CB/5a è stato indagato in sezione lo strato di colore giallo appartenente alla decorazione (fig. 5.2.9.12 in alto). L'immagine in elettroni retrodiffusi è mostrata nella figura 5.2.9.12, mentre i risultati ottenuti sono indicati nella tabella 5.2.9.4.

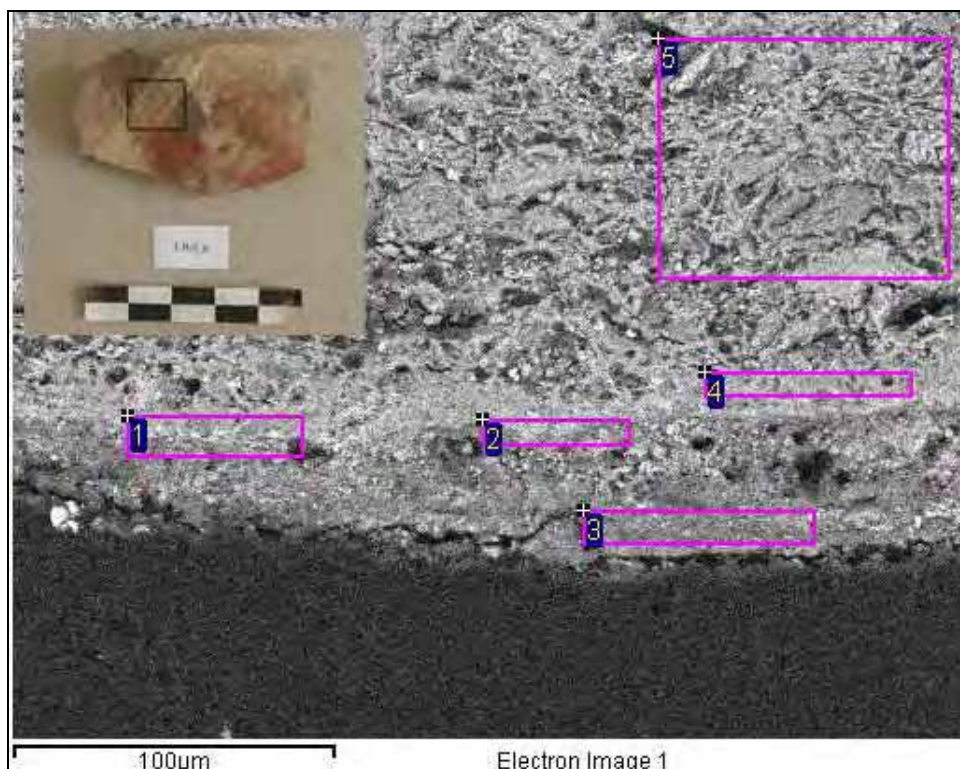


Figure 5.2.9.12. Immagine in elettroni retrodiffusi (BSE) della zona analizzata in sezione lucida. In alto, il campione CB/5a dal Convento Bianco di Sohag (Egitto) con evidenziata la zona decorata.

Attraverso un software specifico è stato possibile stabilire la distanza dalla superficie delle singole aree di misura; la distanza riportata è quella che si riferisce alla posizione del centro delle singole aree. I risultati, quindi, sono stati ordinati dall'esterno della sezione, corrispondente alla superficie dipinta, verso l'interno del corpo ceramico.

Tabella 5.2.9.4: Risultati SEM-EDS espressi in ossidi wt% (wt% + 0,2%) ordinati in base alla distanza dalla superficie delle misure per il campione CB5a dal Convento Bianco (Sohag – Egitto).

Distanza dalla superficie	10 μm	24 μm	38 μm	50 μm	121 μm
Componente/Spettro	3	1	2	4	5
Na ₂ O	0,8	1,8	2,2	1,2	2,0
MgO	1,7	2,2	2,7	2,3	2,4
Al ₂ O ₃	5,7	15,0	13,4	19,7	15,4
SiO ₂	21,9	47,8	42,1	52,0	62,6
P ₂ O ₅	0,9	0,5	1,2	-	-
SO ₃	32,8	3,5	3,1	1,0	0,3
K ₂ O	0,6	0,9	1,0	1,4	2,3
CaO	32,3	21,2	25,9	15,8	7,9
TiO ₂	0,3	1,0	0,9	1,3	0,6
Fe ₂ O ₃	3,0	6,2	7,6	5,3	6,5
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Lo strato dipinto risulta caratterizzato dalla presenza elevata di ossido di calcio, accompagnato da ossidi di silicio, alluminio e ferro: l'alto contenuto di calcio riscontrato nello strato dipinto potrebbe essere legato alla presenza di calcite, già evidenziata nel medesimo strato dall'analisi petrografica, mentre i restanti elementi potrebbero suggerire la presenza di piccole quantità di ocra gialla. Lo zolfo risulta essere presente in grande quantità in prossimità della superficie esterna della sezione, mentre tende a diminuire verso l'interno, come mostrato nel grafico in figura 5.2.9.13.

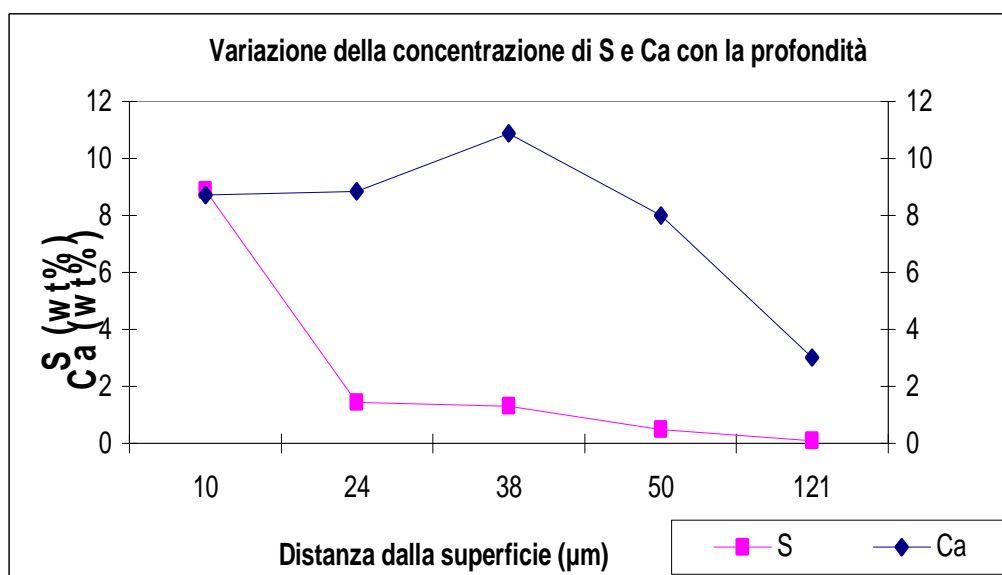


Figura 5.2.9.13. Variazione della concentrazione del calcio e dello zolfo in base alla distanza dalla superficie esterna nel campione CB5a dal Convento Bianco (Sohag –Egitto).

Ciò può essere interpretato come un fenomeno di degrado secondario dello strato pittorico, dovuto alla migrazione del gesso dall'ambiente di giacitura alla superficie del manufatto.

Dato il sottile spessore dello strato dipinto (in media di 40 μm) è stato scelto di effettuare una mappatura elementale al fine di ottenere una lettura più agevole della composizione degli strati pittorici, come mostrato in figura 5.2.9.14.

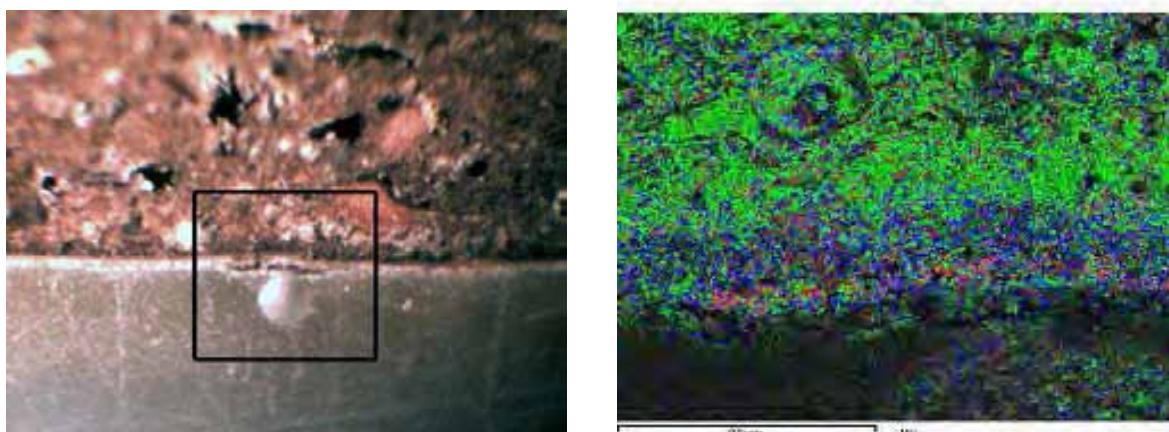


Figura 5.2.9.14. Mappatura elementale dell'area analizzata sul campione CB5a dal Convento Bianco (Sohag – Egitto). Sulla sinistra, la zona sottoposta ad analisi, caratterizzata dalla presenza di una stesura nera poggiante al di sopra della campitura gialla (100x – luce riflessa). A destra è possibile osservare: in verde la distribuzione del silicio, in blu quella del calcio ed in rosso il ferro.

A partire dall'alto si nota una zona in verde, dominata dalla presenza di silicio e ascrivibile al corpo della ceramica. Come evidenziato dalla colorazione blu, corrispondente al calcio, è possibile confermare la presenza di questo elemento nella composizione dello strato pittorico di colore giallo, mentre lo strato di colore nero, che si intravede in superficie nella foto in luce riflessa della sezione stratigrafica, appare caratterizzato da un'alta percentuale di ferro, rappresentato nella mappatura dal colore rosso.

La superficie del campione ESH5 è stata indagata direttamente al microscopio elettronico a scansione. La zona indagata e una sua immagine in elettroni retrodiffusi sono mostrate in figura 5.2.9.15, mentre i risultati ottenuti sono riportati in tabella 5.2.9.5 in percentuale peso degli elementi.

Tutti i punti analizzati sono caratterizzati dalla presenza di zolfo e cloro, indicatori della presenza di sali solubili sulla superficie della ceramica.

La decorazione bruna, indagata al punto 1, risulta caratterizzata dalla presenza cospicua del ferro e dall'assenza di manganese, a indicare l'utilizzo di un pigmento a base di solo ferro per ottenere la decorazione.

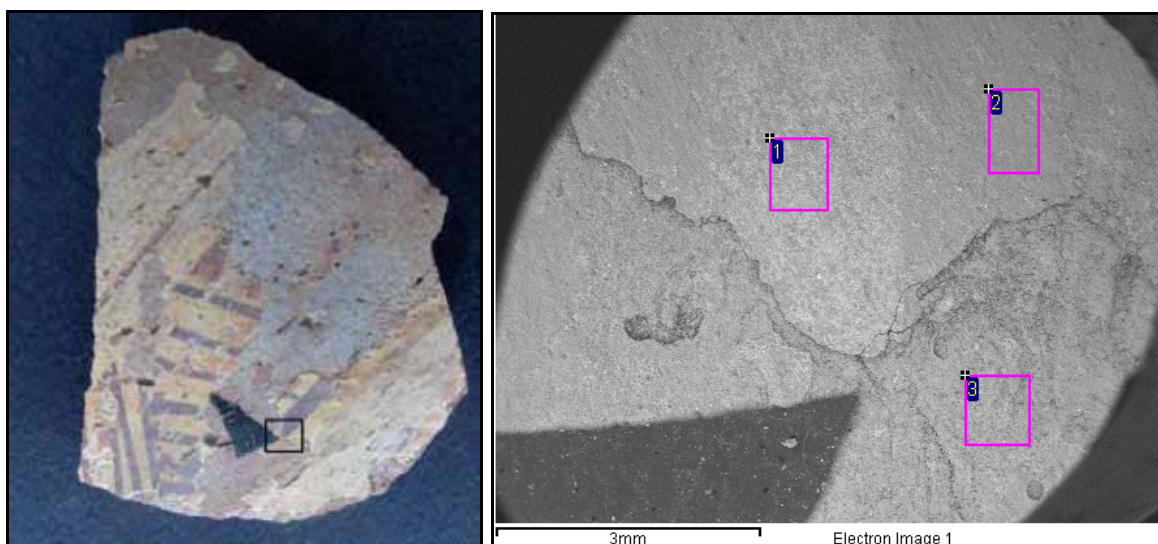


Figura 5.2.9.15. A sinistra, la zona analizzata del campione ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto). A destra, l'immagine in elettroni retrodiffusi (BSE) con i punti di misura della microanalisi EDS.

Tabella 5.2.9.5. Risultati SEM-EDS espressi in elementi wt% ($\pm 0,2$ wt%) per le decorazioni superficiali del campione ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto).

Spettro	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Totale
1	9,0	1,2	6,4	20,9	0,7	9,3	12,3	4,1	12,8	0,9	22,4	100,0
2	6,7	0,8	14,0	40,0	-	4,9	10,8	8,8	8,0	1,8	4,2	100,0
3	5,3	1,1	9,5	35,7	0,6	7,7	10,4	2,8	17,5	1,5	7,9	100,0

La composizione dello strato di ingobbio (punto 2) è stata invece confrontata con quella del corpo ceramico, analizzato in una lacuna nel punto 3. Entrambe le zone mostrano la composizione tipica del materiale ceramico, tuttavia l'ingobbio presenta un contenuto in potassio decisamente maggiore rispetto al corpo ceramico, a suggerire l'utilizzo di un'argilla illitica molto depurata per la realizzazione di questo strato argilloso di rivestimento.

Una visione più chiara della distribuzione degli elementi sulla superficie dipinta della ceramica e della composizione delle decorazioni può essere ottenuta attraverso una mappatura elementare (fig. 5.2.9.16). Con questo strumento è stato, quindi, possibile studiare la distribuzione degli altri elementi presenti sulla superficie della ceramica. In particolare, il ferro è principalmente concentrato sulla decorazione, mentre la presenza di calcio e zolfo insieme con quella di sodio e cloro sembra interessare uniformemente tutta l'area indagata, ad indicare una probabile presenza in superficie di gesso ed halite in qualità di sali solubili dispersi nel terreno.

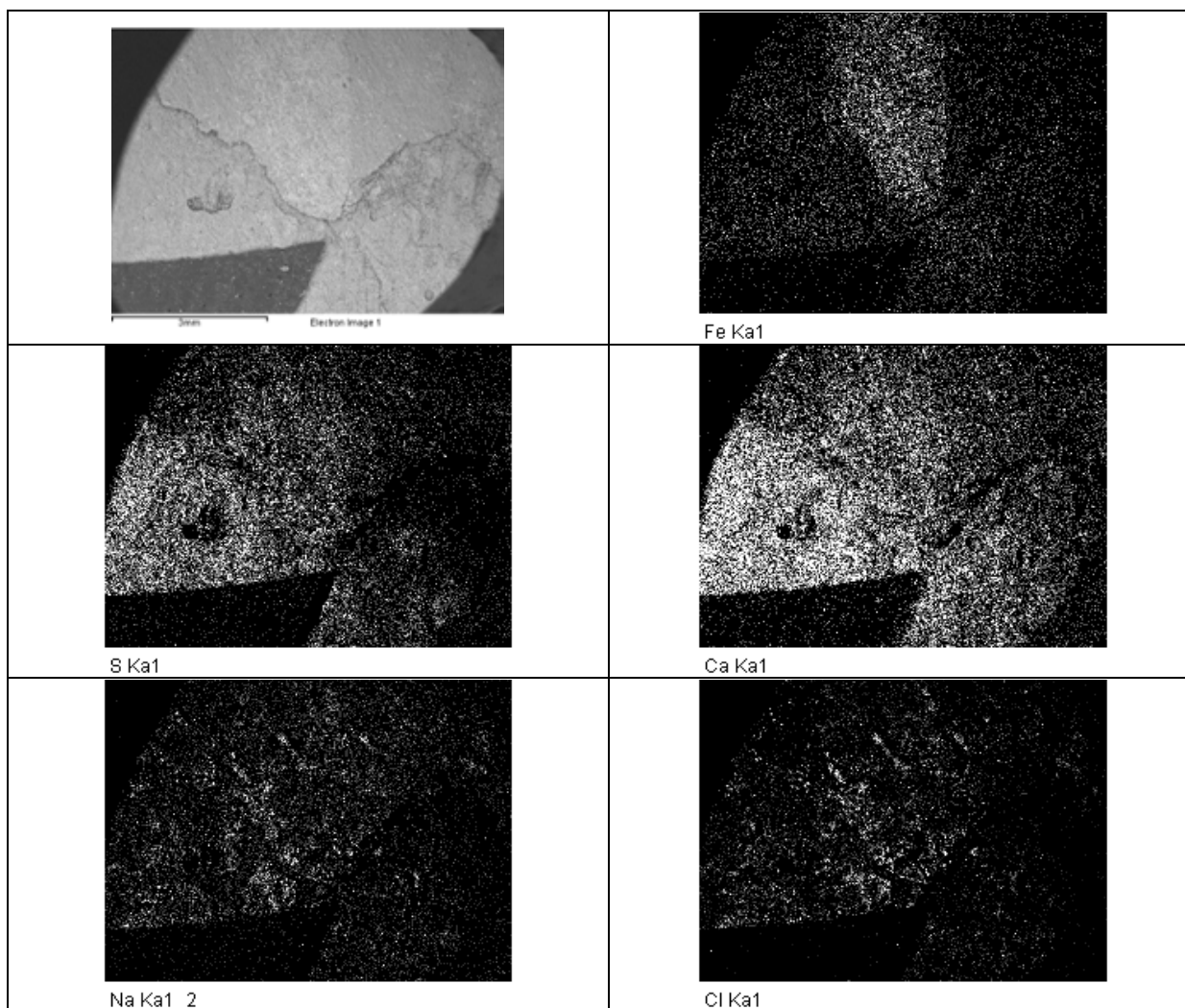


Figura 5.2.9.16. Campione ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto). Mappatura elementale dell'area analizzata. E' mostrata la distribuzione del ferro, del calcio, dello zolfo, del sodio e del cloro.

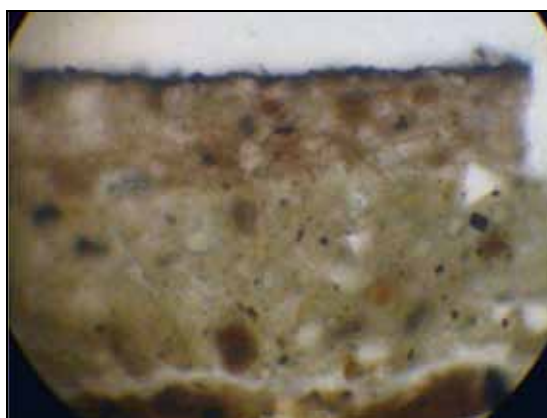


Figura 5.2.9.17. Campione ESH7b da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – strati superficiali. 20x.

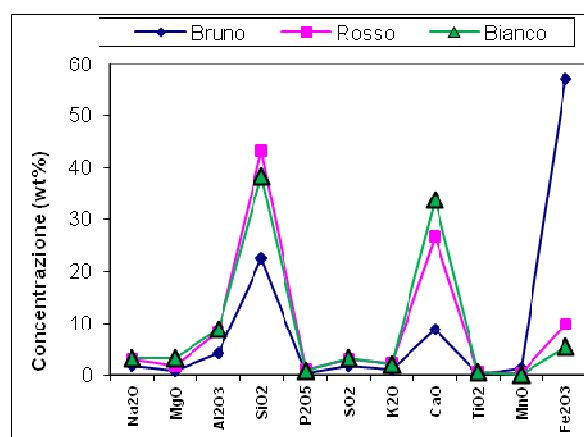


Figura 5.2.9.18. Grafico di confronto tra le composizioni medie delle stesure pittoriche per il campione ESH7b da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto).

Tabella 5.2.9.6. Risultati SEM-EDS della composizione media (wt% \pm 0,2 wt%) degli strati pittorici del campione ESH7b da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto).

Componente/Strato	Bruno	Rosso	Bianco
Na ₂ O	1,8	3,1	3,2
MgO	0,8	1,8	3,2
Al ₂ O ₃	4,2	8,4	8,9
SiO ₂	22,5	43,2	38,6
P ₂ O ₅	0,4	1,0	0,7
SO ₃	1,8	3,0	3,3
K ₂ O	1,1	2,2	2,1
CaO	8,8	26,6	33,9
TiO ₂	0,2	0,5	0,6
MnO	1,4	0,3	-
Fe ₂ O ₃	57,0	9,9	5,5
Totale	100,0	100,0	100,0

Anche per il campione ESH7b si è proceduto all'analisi al microscopio elettronico a scansione in sezione lucida al fine di identificare i componenti principali delle stesure osservabili in dettaglio nella figura 5.2.9.17.

I risultati della composizione media per i diversi strati della decorazione e del rivestimento sono riassunti

nella tabella 5.2.9.6 e rappresentati nel grafico in figura 5.2.9.18.

La netta prevalenza degli ossidi di ferro, accompagnato da una buona percentuale di ossido di manganese, nella campitura di colore bruno, conferma l'utilizzo di pigmenti a base di ossidi di questi elementi per ottenere la colorazione desiderata.

Lo strato intermedio, di colore rosso, mostra un'alta percentuale di ossidi di silicio e alluminio accompagnati da ossidi di calcio e ferro. Ciò, permette di ipotizzare che si tratti di un'argilla mescolata a ossidi di ferro dal colore rosso e contenente carbonato di calcio. Lo strato inferiore di ingobbio, di colore biancastro, mostra anch'esso componenti simili alla stesura sovrastante, ma si segnala un aumento del contenuto di CaO, che probabilmente è responsabile del colore più chiaro dello strato di rivestimento.

Note conclusive

Per tutti i campioni indagati si è configurato l'utilizzo di argille debolmente calcaree smagrate con sabbie contenenti principalmente quarzo, anche eolico. Degna di nota è la presenza di frammenti di roccia di origine vulcanica nei campioni ESH5 ed ESH7b. Questa componente potrebbe essere di aiuto nella localizzazione delle aree di provenienza dei campioni, giacché in Egitto si segnalano formazioni vulcaniche nel deserto orientale e nella penisola del Sinai; tuttavia i dati a disposizione e la

manca di una bibliografia scientifica sulla composizione delle ceramiche egiziane di periodo copto non permette di formulare ipotesi più precise.

Per quanto riguarda la tecnologia di produzione, le ceramiche sembrerebbero ottenute attraverso una lavorazione al tornio. In alcuni casi si nota l'aggiunta di materiale organico vegetale, probabilmente utilizzato per evitare danni durante la fase dell'essiccazione dei manufatti.

Per quanto riguarda le temperature di cottura, la presenza di calcite nel campione ESH7b, nonché la presenza di residui organici vegetali farebbero ipotizzare il raggiungimento di temperature non troppo alte, comunque inferiori ai 650°C.

Le indagini effettuate sulle decorazioni e sui rivestimenti hanno invece portato a definire due diverse situazioni: per il campione CB/5a si ha una decorazione ottenuta a freddo con calcite micritica (verosimilmente calce) addizionata di ocre gialle per ottenere le tonalità gialle e ossidi di ferro tipo magnetite per il nero.

Il campione ESH5 presenta un ingobbio ottenuto con un'argilla illitica molto depurata decorato poi con ossidi di ferro: il manufatto sembra aver subito un'unica cottura dopo l'esecuzione della decorazione.

Il campione ESH7b mostra invece la presenza di un ingobbio chiaro, ottenuto con un'argilla molto ricca in calcio, e decorazioni ottenute con ossidi di ferro, addizionati di piccole percentuali di ossidi di manganese per le colorazioni brune. Anche in questo caso le decorazioni sono cotte e sembrerebbero, all'osservazione ottica, essere state sottoposte a un'unica cottura, insieme al manufatto.

5.2.10. Ceramica Omayyade da Monte Nebo (Giordania)

I frammenti di ceramica provenienti da Monte Nebo (Giordania) sono stati analizzati per determinare la composizione del corpo ceramico e, quando presenti, quella dei rivestimenti e delle decorazioni dipinte.

Analisi del corpo ceramico

I risultati dell'analisi petrografica in sezione sottile sono riassunti nella tabella 5.2.10.1. Dall'analisi microscopica in luce polarizzata è stato possibile suddividere i campioni in *fabrics* differenti.

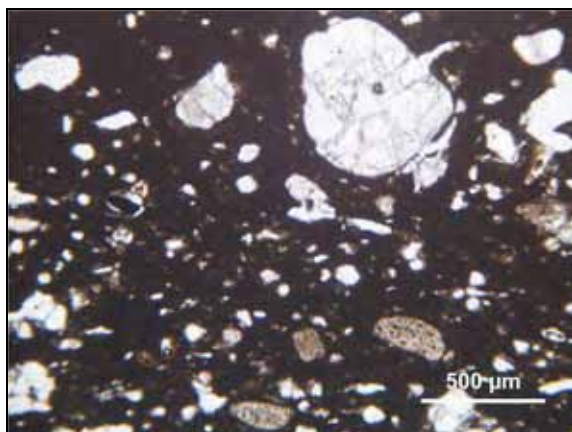


Figura 5.2.10.1. Campione MNJ1 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x.

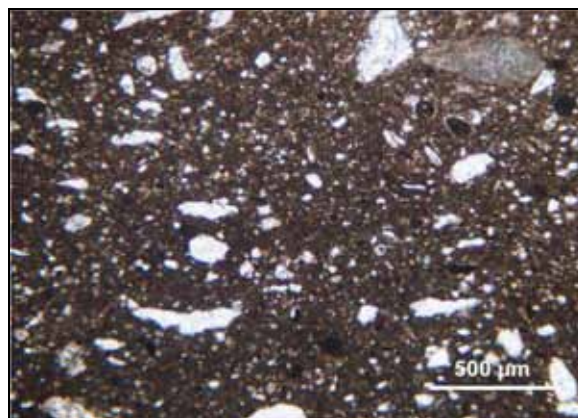


Figura 5.2.10.2. Campione MNJ7 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x.

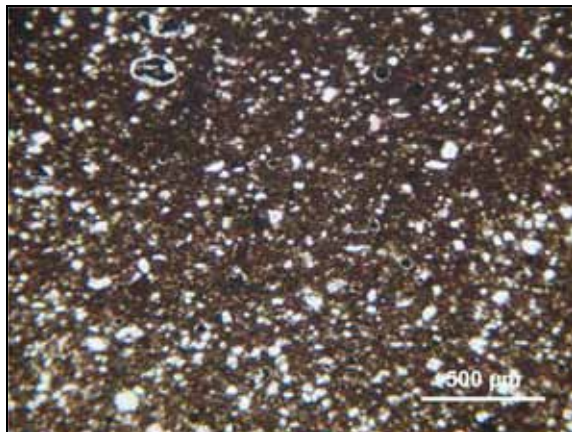


Figura 5.2.10.3. Campione MNJ9 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x.

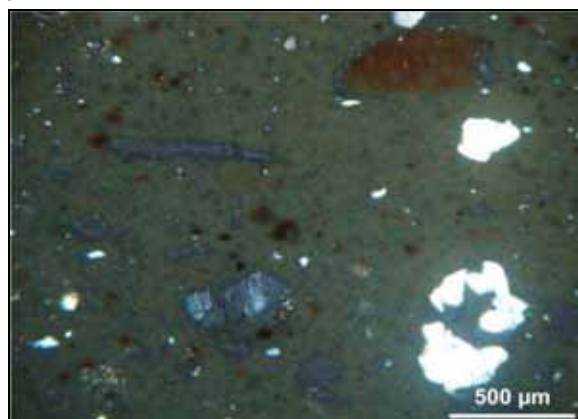


Figura 5.2.10.4. Campione MNJ4 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

Fabric Monte Nebo-A (fig. 5.2.10.1) (campioni MNJ 1, 2 e 11) caratterizzata da una matrice inattiva di colore rosso-bruno o bruno, contenente inclusi in quantità variabile tra il 17% e il 20%,. La frazione di aggregato ha forma da sub-angolosa ad arrotondata e granulometria medio-grossolana; presenta una spaziatura singola, e una distribuzione poco classata. Gli inclusi sono composti prevalentemente da quarzo, anche di tipo eolico.

Fabric Monte Nebo-B (fig. 5.2.10.2) (campioni MNJ 3, 7, 12) caratterizzata da una matrice inattiva o debolmente attiva di colore variabile dal bruno al rossiccio, contenente inclusi con abbondanza intorno al 9÷10%, di granulometria media e forma da sub-arrotondata ad arrotondata; gli inclusi sono moderatamente classati,

composti principalmente da quarzo eolico e frammenti di roccia calcarea, con presenza di ARF (Argillaceous Rock Fragments), pirosseni e rari frammenti di roccia effusiva.

Fabric Monte Nebo-C (fig. 5.2.10.3) (campioni MNJ 5 e 9) caratterizzata da una matrice di colore bruno o rosso-bruno, omogenea, inattiva o debolmente attiva, contenente inclusi intorno all'8÷9%, di granulometria fine o medio-fine, ben classati, di forma sub-arrotondata o arrotondata, composti prevalentemente da quarzo e ARF.

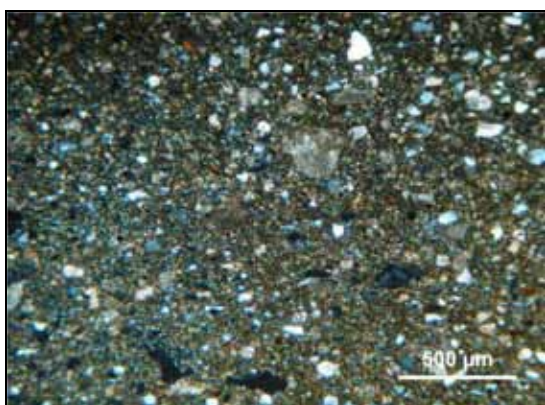


Figura 5.2.10.5. Campione MNJ6 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

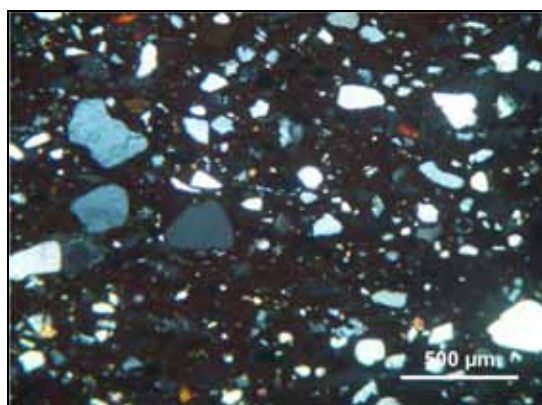


Figura 5.2.10.6. Campione MNJ15 da Monte Nebo (Giordania). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

I rimanenti campioni costituiscono ognuno un gruppo a sé stante. Degni nota appaiono il campione MNJ 4 (fig. 5.2.10.4), caratterizzato da una matrice otticamente inattiva di colore beige contenente il 10% di inclusi di quarzo con spaziatura doppia, moderatamente classati e di forma arrotondata, e il campione MNJ 6 (fig. 5.2.10.5), il quale mostra una matrice moderatamente attiva accompagnata dal 16% di inclusi contenenti, oltre al quarzo, abbondanti frammenti di roccia calcarea fossilifera, macrofossili e microfossili tipo globigerine, sostituiti da calcite.

Un altro gruppo è rappresentato dal campione MNJ 15 (fig. 5.2.10.6), il quale è caratterizzato da una matrice rosso-bruna, otticamente inattiva, contenente inclusi con abbondanza del 24%, di granulometria media, di forma variabile da angolosa ad arrotondata, moderatamente classati, e composti principalmente da quarzo, anche eolico, accompagnato da plagioclasti, pirosseni e miche brune, oltre a microclino e frammenti di rocce effusive.

Tabella 5.2.10.1. Risultati dell'analisi petrografica sui campioni provenienti da Monte Nebo (Giordania).

ID Campione	Colore	Omegeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Piroseno	ARF	Roccia effusiva	Roccia calcarea	K-feldspato	Miche	Plagioclasio	Microfossili	Dep. secondarie
MNJ1	Rosso - bruno	disomogenea	inattiva	Allungati e paralleli alla superficie	20%	Sub-arr.	Arrotondato	Medio-gross.	s.singolo	Poco classato	x									
MNJ2	Rosso - bruno	disomogenea	inattiva	Allungati e paralleli alla superficie	17%	Sub-arr.	Arrotondato	Medio-gross.	s.singolo	Poco classato	x									
MNJ3	Rossiccio	omogenea	inattiva	Allungati e paralleli alla superficie	9%	Sub-arr.	Arrotondato	Media	s.singolo	Moderatamente classato	x		x	x	x					x
MNJ4	Beige	omogenea	inattiva	Irregolari e paralleli alla superficie	10%	Arrotondato		media	s.doppio	Moderatamente classato	x									
MNJ5	Bruno	omogenea	inattiva	n.d.	8%	Sub-ang.	Arrotondato	fine	s.singolo	Ben classato	x		x					x		x
MNJ6	Giallo bruno	disomogenea	Moderatamente attiva	Irregolari e paralleli alla superficie	16%	Sub-arr.	Arrotondato	media	s.singolo	Moderatamente classato	x	x			x		x		x	X
MNJ7	Bruno chiaro	omogenea	Debolmente attiva	Irregolari e canali paralleli alla superficie	10%	Sub-arr.	Arrotondato	media	s.singolo	Moderatamente classato	x	x	x		x				x	X
MNJ8	Rosso - bruno	disomogenea	inattiva	Irregolari e paralleli alla superficie	10%	Arrotondato		Medio-gross.	s.singolo	Moderatamente classato	x				x					x
MNJ9	Rosso - bruno	omogenea	Debolmente attiva	n.d.	9%	Sub-arr.	Ben arrotondato	Medio-fine	s.singolo	Ben classato	x		x		x					x
MNJ11	Bruno scuro	omogenea	inattiva	Planari e irreg. Paralleli alla superficie	20%	Sub-ang.	Sub-arr.	Medio-gross.	s.singolo	Poco classato	x									x
MNJ12	Bruno	omogenea	inattiva	Irregolari e paralleli alla superficie	10%	Sub-arr.	Ben arrotondato	media	s.singolo	Poco classato	x		x		x					x
MNJ15	Bruno - rossiccio	omogenea	inattiva	Planari e irreg. Paralleli alla superficie	24%	Angoloso	arrotondato	media	s.singolo	Moderatamente classato	x	x		x		x	x	x		

L'analisi diffrattometrica eseguita sulle polveri ha consentito di stabilire la composizione mineralogica dei singoli frammenti. L'analisi dei tracciati strumentali mostra la presenza di quarzo e plagioclasti in tutti i campioni, a conferma dell'uso di una sabbia silicea in qualità di degrassante. La presenza di gehlenite è frequente all'interno dei corpi ceramici e, unita all'isotropia della matrice rilevata dall'analisi microscopica in sezione sottile, testimonia il raggiungimento di temperature di cottura abbastanza elevate, valutabili ad almeno 800÷850°C. Al contrario, la presenza di calcite sembrerebbe essere collegata a quella della roccia calcarea individuata all'interno degli impasti. A tale riguardo, si sottolinea che il campione MNJ 6 mostra, a fronte di un alto contenuto di calcite imputabile alla presenza all'interno del corpo ceramico di rocce calcaree, microfossili e macrofossili, l'assenza di gehlenite e una moderata attività ottica della matrice. Questi dati indicano il raggiungimento di una temperatura di cottura non troppo elevata e che comunque non può aver raggiunto i valori tipici della decomposizione della calcite attestati a circa 650÷750°C.

Tabella 5.2.10.2. Composizione mineralogica determinata tramite diffrattometria dei raggi X dei campioni provenienti da Monte Nebo (Giordania).

Campione	Quarzo	Calcite	K-feldspati	Plagioclasti	Ematite	Gehlenite	Pirosseni	Micheilliti
MNJ 1	+++			++		+		
MNJ 2	+++			++	+	+		
MNJ 3	+++	tr		++	+	tr		
MNJ 4	+++			+		+++		tr
MNJ 5	+++		++		tr	+		
MNJ 6	+++	+++	+	+				
MNJ 7	+++	tr		++		++		
MNJ 8	+++			++		+		
MNJ 9	+++		+		+	tr		
MNJ 10	+++			++	tr	++		
MNJ 11	+++			+	tr	tr		
MNJ 12	+++			++		++	+	
MNJ 13	+++	tr	+	+	tr	tr		
MNJ 14	+++	+++	+					
MNJ 15	+++			++	++	tr	tr	

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso; (tr) = tracce.

Dal punto di vista chimico, la composizione media degli impasti con riferimento al contenuto di elementi maggiori e minoritari è riportata in tabella 5.2.10.3.

Tabella 5.2.10.3. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$) per gli impasti dei campioni provenienti da Monte Nebo (Giordania).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	SrO	Totale
MNJ1	0,2	2,1	19,0	58,4	0,2	0,2	2,5	10,4	1,2	0,0	5,7	0,0	100,0
MNJ2	0,3	1,4	19,0	57,6	0,3	0,2	2,4	11,5	1,1	0,0	6,2	0,0	100,0
MNJ3	0,5	1,9	19,7	56,5	0,0	0,0	2,4	10,5	1,8	0,0	6,7	0,0	100,0
MNJ4	0,8	1,9	14,8	47,2	0,7	0,0	2,2	24,1	0,8	0,0	5,1	2,3	100,0
MNJ5	0,4	3,5	16,4	56,4	0,4	0,2	6,1	8,9	1,1	0,0	6,6	0,0	100,0
MNJ6	0,5	2,2	10,7	47,6	0,7	0,2	3,0	28,7	1,2	0,0	5,2	0,0	100,0
MNJ7	0,4	2,1	17,8	52,1	0,7	0,2	3,1	15,6	1,4	0,0	6,6	0,0	100,0
MNJ8	0,0	1,2	17,9	62,8	0,4	0,0	2,1	8,6	1,1	0,0	5,8	0,0	100,0
MNJ9	0,4	3,6	17,1	57,7	0,2	0,0	5,9	6,5	0,9	0,0	7,7	0,0	100,0
MNJ10	0,6	2,4	17,6	51,3	0,3	0,2	3,1	17,0	1,2	0,0	6,3	0,0	100,0
MNJ11	0,3	1,8	21,4	55,9	0,0	0,4	3,1	6,3	1,9	0,0	8,9	0,0	100,0
MNJ12	0,3	2,3	18,6	52,1	0,0	0,3	2,8	15,2	1,2	0,2	6,9	0,0	100,0
MNJ13	0,4	1,6	18,1	63,0	0,7	0,2	2,3	2,6	1,4	0,0	7,3	2,4	100,0
MNJ14	0,3	1,7	17,1	53,2	0,9	0,3	3,0	14,2	0,9	0,3	6,0	2,1	100,0
MNJ15	1,7	2,6	14,7	60,5	0,4	0,0	2,7	4,2	1,8	0,2	11,2	0,0	100,0

Il contenuto di CaO dei campioni è abbastanza elevato e, tenuto conto della composizione mineralogica riscontrata con le analisi petrografica e diffrattometrica, si può affermare che per la produzione di questi impasti sia stata utilizzata una argilla calcarea (CaO > 5% wt), a eccezione dei campioni MNJ13 e MNJ15, in cui il contenuto di CaO si attesta rispettivamente al 2,6% e 4,2 %.

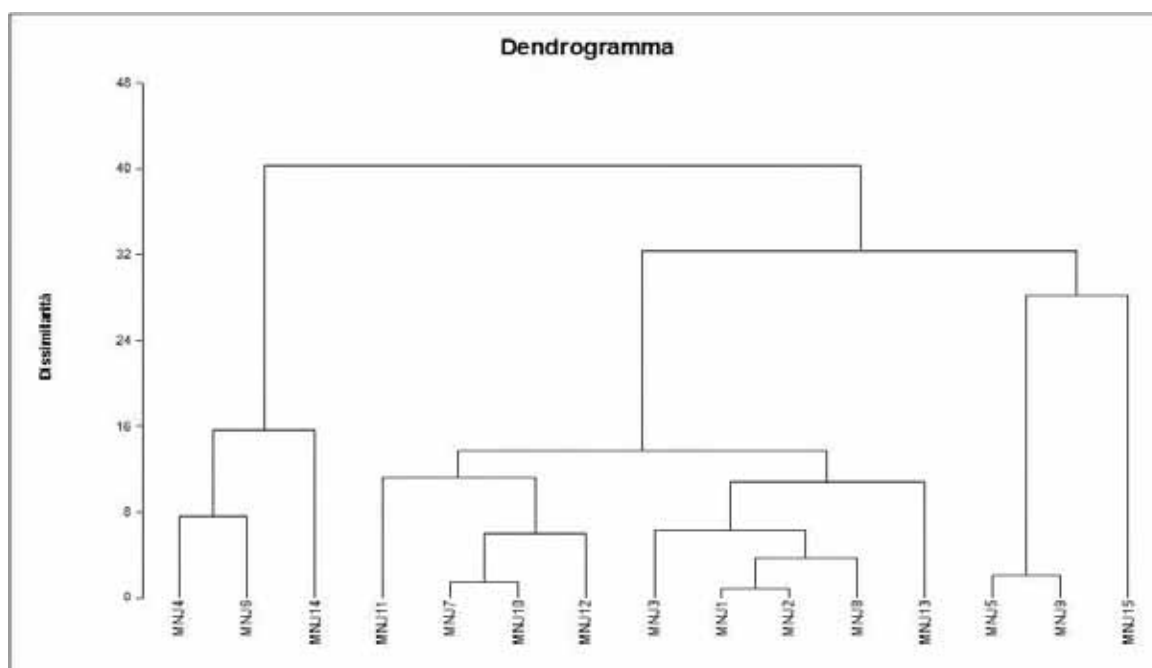


Figura 5.2.10.7. Dendrogramma ottenuto tramite distanza euclidea e metodi di Ward dall'elaborazione dei dati composizionali per i campioni provenienti da Monte Nebo (Giordania).

Attraverso l'utilizzo dell'analisi di classificazione gerarchica (*cluster analysis*) dei dati di composizione chimica è stato possibile raggruppare i campioni come mostrato nel dendrogramma in figura 5.2.10.7, ottenuto utilizzando come parametri di discriminare la distanza euclidea e il metodo di Ward. E' stato, così, possibile verificare che i campioni si suddividono in due gruppi principali sulla base della loro composizione chimica media. In particolare, i campioni MNJ 4, 6 e 14 formano un gruppo a sé stante, presumibilmente a causa del contenuto di CaO più elevato presente nell'impasto.

I campioni MNJ 1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12 e 13, pur differenziandosi, possono essere considerati come un unico raggruppamento avente una composizione chimica sostanzialmente simile.

Infine, come rilevato già durante l'analisi petrografica, i campioni MNJ 5 e 9 risultano molto simili tra loro, ma si discostano dagli altri formando un gruppo separato, mentre il campione MNJ 15 rimane isolato rispetto ai restanti campioni.

In effetti, differenze nella composizione chimica sono riscontrabili anche nel diagramma triangolare di figura 5.2.10.8, dove si nota come la variabilità sia maggiormente influenzata dal contenuto di CaO e MgO degli impasti.

Osservando la distribuzione degli ossidi di potassio, ferro e magnesio attraverso un grafico di dispersione 3D (fig. 5.2.10.9), è invece possibile notare l'esistenza di un raggruppamento centrale, comprendente la maggior parte dei campioni, ma ancora una volta con l'esclusione dei campioni MNJ 5 e 9, nonché

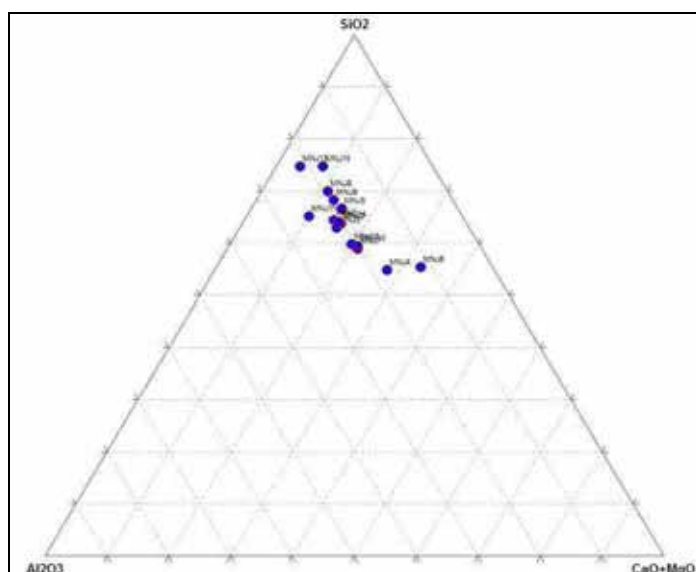


Figura 5.2.10.8. Diagramma triangolare $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO}$ per le composizioni degli impasti delle ceramiche provenienti da Monte Nebo (Giordania).

del campione MNJ 15, che formano dei gruppi a sé stanti.

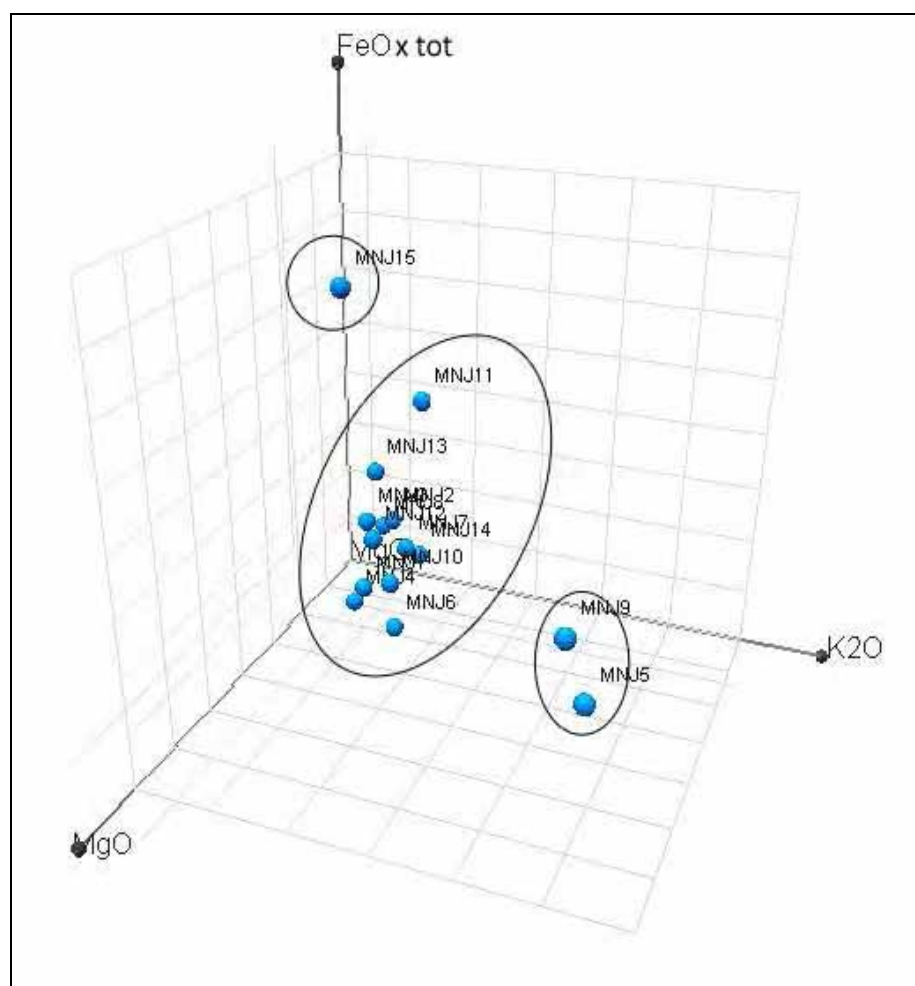


Figura 5.2.10.9. Grafico a dispersione 3D per MgO – K₂O – FeO_xtotali (wt%) per le composizioni degli impasti delle ceramiche proveniente da Monte Nebo (Giordania).

Caratterizzazione dei rivestimenti e degli strati dipinti

Alcuni campioni mostravano la presenza di rivestimenti di natura argillosa e/o decorazioni dipinte: tali strati superficiali sono stati dapprima osservati in sezione sottile, quindi analizzati in sezione trasversale lucida tramite SEM-EDS al fine di definirne la composizione. I risultati sono riportati nella tabella 5.2.10.4. Osservando i valori risultanti per i rivestimenti, è possibile notare come nei campioni MNJ3, MNJ7, MNJ8, MNJ15 le composizioni degli ingobbi di colore più chiaro dei rispettivi corpi ceramici, sono in genere caratterizzate dalla diminuzione del contenuto degli ossidi di ferro, spesso accompagnata da un contemporaneo aumento del contenuto in ossido di calcio, come mostrato nella figura 5.2.10.10.

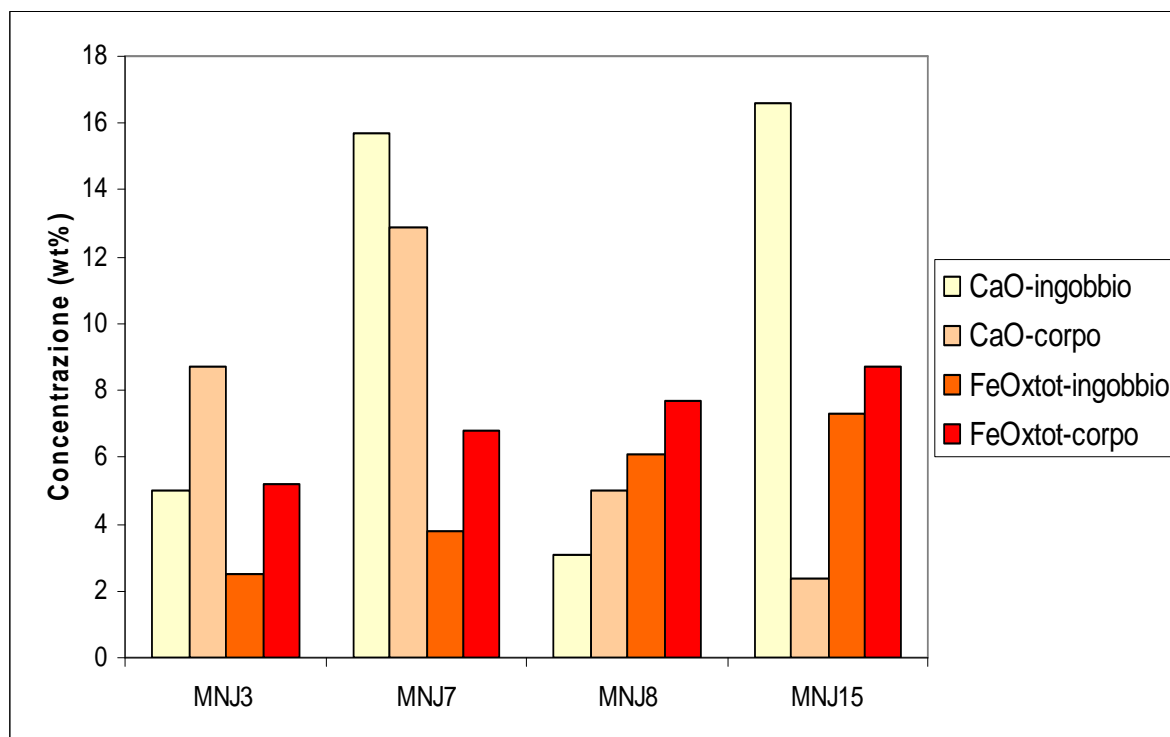










Figura 5.2.10.10. Istogrammi rappresentanti la composizione in ossidi di calcio e ossidi di ferro rispettivamente negli ingobbi e nei corpi ceramici dei campioni analizzati provenienti da Monte Nebo (Giordania).

Per quanto riguarda gli strati dipinti, essi sono caratterizzati soprattutto dalla presenza degli ossidi di ferro, associati a piccole quantità di ossido di manganese nelle tonalità brune, a testimoniare l'utilizzo di ocra per le decorazioni rosse e di terra d'ombra per le brune. Le decorazioni bianche presentano la presenza della sola calcite e del quarzo come componenti cromofore. Questo dato, unito alla constatazione che la decorazione è saldamente agganciata al corpo ceramico, indica chiaramente che nelle forme cotte a temperature superiori agli 800°C la decorazione è stata eseguita sul biscotto e successivamente fissata da una seconda cottura a temperature inferiori ai 650°C.

Tabella 5.2.10.4. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$) per i campioni da Monte Nebo (Giordania). Confronto tra composizione dei corpi ceramici, ingobbi e decorazioni.

			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _{tot}	Totale
		corpo	0,4	1,1	14,8	70,2	0,2	0,2	2,4	6,9	0,5	0,1	3,0	100,0
		bianco	0,4	2,1	6,5	18,6	0,1	1,9	0,7	66,9	0,3	0,1	2,3	100,0
MNJ3														
		corpo	0,7	1,7	19,7	58,6	0,3	0,3	3,5	8,7	1,3	0,0	5,2	100,0
		ingobbio	1,5	1,0	26,5	42,4	0,2	0,3	20,0	5,0	0,6	0,1	2,5	100,0
		rosso	1,3	2,5	15,6	37,2	0,3	0,4	4,9	21,1	2,0	0,2	14,5	100,0
MNJ7														
		corpo	0,5	2,4	19,9	52,7	0,9	0,1	2,9	12,9	0,9	0,2	6,8	100,0
		ingobbio	0,4	1,2	15,7	56,7	1,6	0,7	3,5	15,7	0,7	0,0	3,8	100,0
		rosso	0,5	0,9	8,2	22,2	1,3	1,3	2,7	16,4	2,9	0,0	43,6	100,0
MNJ8														
		corpo	1,5	1,6	20,8	54,9	0,2	0,5	6,7	5,0	1,0	0,0	7,7	100,0
		ingobbio	0,7	2,6	22,0	59,5	0,6	0,6	3,3	3,1	1,2	0,3	6,1	100,0
MNJ10														
		corpo	0,4	2,5	19,2	47,2	0,4	0,2	2,6	19,9	0,9	0,0	6,6	100,0
		corpo esterno	1,0	1,9	21,3	41,6	1,4	0,3	3,5	22,6	0,9	0,2	5,3	100,0
		rosso	0,5	0,6	3,1	17,1	0,5	0,1	2,0	1,7	0,2	0,1	74,1	100,0
MNJ11														
		corpo	0,3	1,3	14,7	69,8	0,5	0,3	1,8	5,8	1,0	0,1	4,5	100,0
		bianco	0,4	1,8	22,5	45,2	0,4	0,5	6,0	8,5	1,3	0,0	13,5	100,0
MNJ12														
		corpo	0,5	2,2	18,1	53,6	0,3	0,1	2,1	14,0	2,4	0,0	6,5	100,0
		bruno	0,9	1,7	10,0	31,9	8,6	0,6	4,1	21,2	0,5	0,4	20,1	100,0
MNJ15														
		corpo	1,5	3,1	12,2	68,6	0,2	0,4	1,9	2,4	0,9	0,2	8,7	100,0
		ingobbio	1,4	6,1	15,5	48,7	0,8	0,5	1,8	16,6	0,8	0,6	7,3	100,0
		rosso-bruno	1,1	1,4	5,4	15,5	0,5	0,3	1,9	3,0	0,3	2,1	68,5	100,0

Note conclusive

L'analisi dei corpi ceramici ha permesso di definire che per la realizzazione degli impasti sono state utilizzate argille calcaree mescolate con una sabbia silicea, a volte contenente quarzo eolico, utilizzata come smagrante. Soltanto il campione MNJ15 presenta una argilla non calcarea e per il suo aspetto esterno e in sezione sottile ricorda molto le ceramiche copte precedentemente analizzate.

Per quanto riguarda le temperature di cottura, la presenza di gehlenite in alcuni campioni e la contemporanea isotropia della matrice rilevata in petrografia ottica, segnalano il raggiungimento di temperature uguali o maggiori di 800°C.

Al contrario, la presenza di calcite all'interno dei rimanenti campioni conferma che in questi casi si è raggiunto un valore di temperatura inferiore a quello nel quale si verifica la sua decomposizione, ovvero a 650÷750°C.

Dove presenti, gli ingobbi sono stati ottenuti con un'argilla ricca di calcio mentre le decorazioni sono state realizzate con terre naturali per le tonalità rosse e brune, e con calcite e quarzo finemente macinati per quelle bianche.

Gli ingobbi di rivestimento sembrano essere stati realizzati con un'unica cottura, mentre le decorazioni bianche hanno subito una doppia cottura a temperatura inferiore ai 600°C.

5.2.11. Ceramiche dai relitti arabo-normanni di Lido Signorino (Marsala)

I materiali dei relitti A e B sono stati analizzati in sezione sottile e tramite diffrattometria a raggi X. In particolare, dopo un primo studio negli anni '80 (Meucci e Ferroni, 1995), le sezioni sottili sono state sottoposte a una seconda lettura utilizzando i criteri descrittivi proposti in questo lavoro. I risultati delle analisi petrografiche per i materiali dei relitti B e A sono riassunti rispettivamente nelle tabelle 5.2.11.1 e 5.2.11.2 riportate di seguito.

Va fatto notare che quasi tutti i materiali sono interessati dalla presenza di deposizioni secondarie di calcite, che in alcuni casi è ben cristallizzata e occlude le fessure da ritiro, come si vede nei campioni AN104 e AN113 (figg. 5.2.11.1 e 5.2.11.2),

causate dalla lunga permanenza in un ambiente subacqueo costiero fortemente concrezionante.

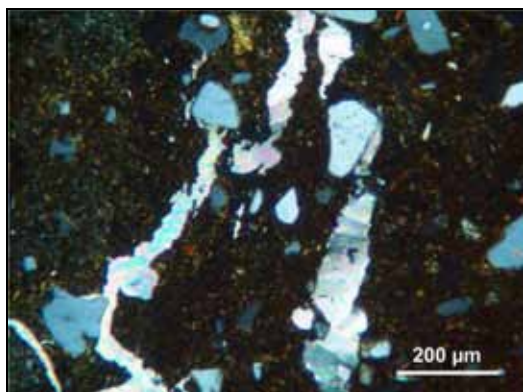


Figura 5.2.11.1. Calcite nelle fessure da ritiro del campione AN104 dal relitto arabo-normanno A di Marsala. Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 100x.

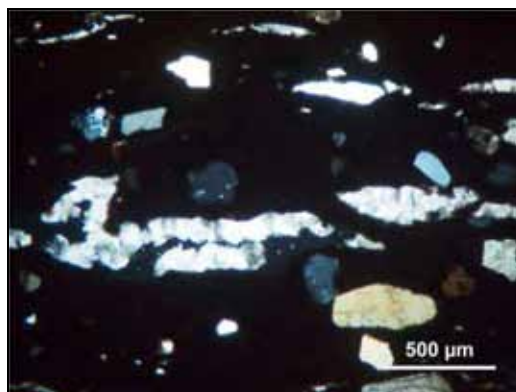


Figura 5.2.11.2. Calcite nelle fessure da ritiro del campione AN113 dal relitto arabo-normanno A di Marsala. Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

Facendo riferimento alla composizione petrografica dei campioni in esame, si è potuta definire una loro suddivisione in gruppi considerando discriminanti particolari componenti della matrice e dell'aggregato, come meglio mostrato dalla figura 5.2.11.3.

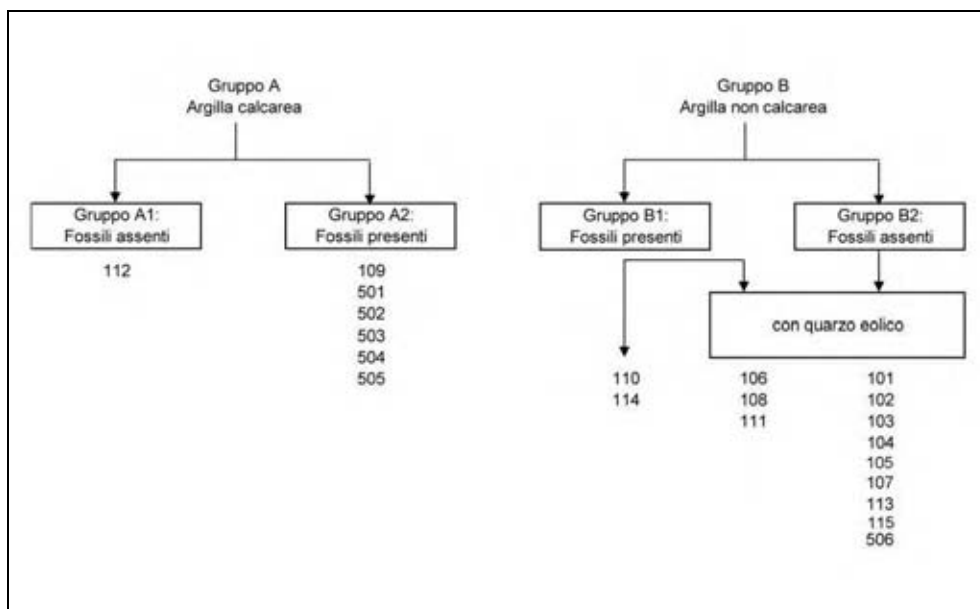


Figura 5.2.11.3. Schema di accorpamento dei campioni in base alle caratteristiche dell'impasto dei campioni dai relitti arabo-normanni di Marsala.

Si distinguono due macrogruppi in base alla natura dell'argilla: al gruppo A appartengono tutti i campioni la cui matrice contiene calcite micritica, ovvero

derivanti da una argilla calcarea, mentre al gruppo B appartengono tutti gli altri campioni i cui impasti sono stati ottenuti a partire da una argilla non calcarea.

Un secondo elemento di discriminare è la presenza/assenza di fossili che sono in genere riferibili a globigerine e molluschi bivalve e che si presentano in tutti i casi sempre sostituiti da calcite spatica oltre che fortemente dissolti (indice di un deposito molto antico e potentemente rimaneggiato da processi diagenetici).

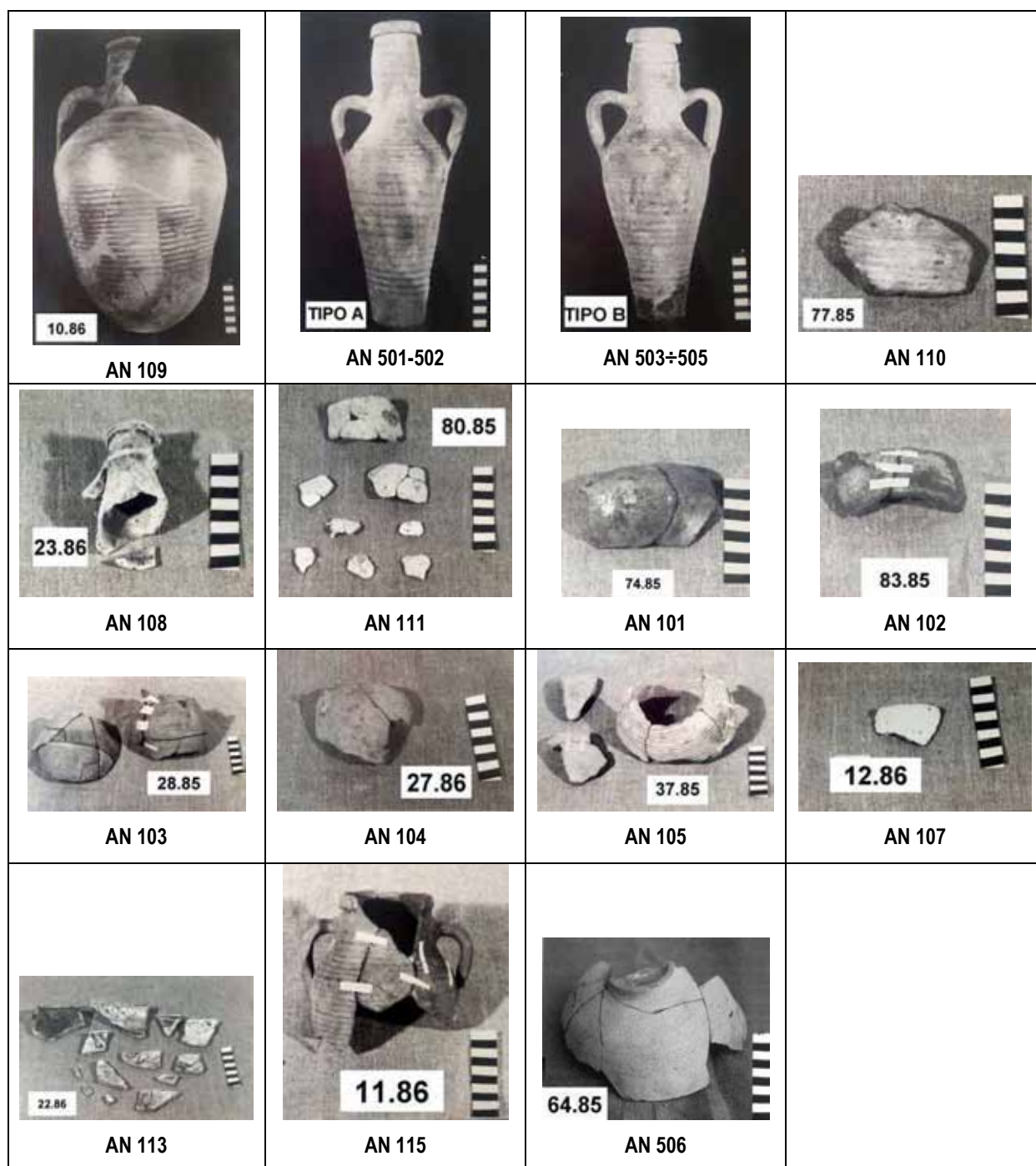


Figura 5.2.11.4. Alcuni dei frammenti ceramici in studio dai relitti arabo-normanni di Marsala.

Il terzo elemento, che più chiaramente degli altri due discrimina gli impasti, è la presenza di quarzo eolico all'interno della frazione di aggregato; un minerale che mette in condizione di individuare le aree di origine dei manufatti.

Sulla scorta della composizione petrografica, quindi, si sono distinte le differenti *fabric* cui assegnare i singoli gruppi di campioni che erano stati estratti dai frammenti di figura 5.2.11.4.

Fabric AN-A1 (figura 5.2.11.5) - Costituito dal solo campione AN 112 riferibile a una forma aperta non identificabile dato lo stato di frammentarietà. Il corpo ceramico presenta una matrice omogenea di colore bruno, debolmente attiva a polarizzatori incrociati e contenente piccoli cristalli di calcite. Gli inclusi, di granulometria media, sono presenti in quantità pari all'11%, hanno forma da sub-arrotondata ad arrotondata, e sono moderatamente classati e disposti secondo una spaziatura singola. Gli inclusi minerali sono composti prevalentemente da quarzo, anche di natura eolica e policristallina, accompagnato da feldspati, ARF e miche, prevalentemente biotite. La porosità, pari a circa il 5%, è dovuta prevalentemente a vuoti di forma irregolare.

Fabric AN-A2 (figura 5.2.11.5) - Costituito dai campioni AN 109, 501, 502, 503, 504, 505 pertinenti a una grande anfora (Inv. 10-86) con decorazione a bande brune (campione AN 109) e ad anforette del carico delle due tipologie individuate, rispettivamente Tipo A Inv. AN 501 e AN 502, e Tipo B Inv. AN 503, 504, 505. La matrice del corpo ceramico ha colore variabile dal bruno-arancio al bruno rossiccio, e contiene piccoli cristalli di calcite presentando un'attività ottica variabile da altamente a debolmente attiva, presumibilmente in base alla temperatura di cottura; essa è, inoltre, generalmente disomogenea per colore soprattutto negli strati superficiali, che si presentano più chiari o più scuri rispetto al corpo ceramico sottostante a seconda che conservino resti di ingobbio giallino o che i reperti si siano trovati in ambiente di giacitura riducente con presenza di solfuri di ferro. Gli inclusi, di medie dimensioni, sono presenti in percentuale variabile tra il 15 e il 24%, e risultano essere da poco a ben classati e di forma da sub-angolosa ad arrotondata. Gli

inclusi minerali sono costituiti principalmente da quarzo, frammenti di roccia calcarea, ARF e frammenti di selce; nella frazione di aggregato, inoltre, si distinguono anche microfossili e frammenti di molluschi bivalve, seppure in quantità variabili. La porosità è molto contenuta, generalmente intorno al 5% ed è formata generalmente da vuoti di forma irregolare.

Fabric AN-B1 - Costituita da due sottogruppi in base alla presenza/assenza di quarzo eolico e di fossili all'interno della frazione di aggregato.

Fabric AN-B1.1 (figura 5.2.11.6) - Costituita dai campioni AN 110 e AN 114 che sono stati prelevati da frammenti di pareti di brocchette a *cannelures* con ingobbio giallino rispettivamente Inv. 77.85 e Inv. 73.85. Il corpo ceramico presenta una matrice di colore bruno grigiastro, isotropa o debolmente attiva, contenente inclusi in percentuale variabile tra il 22 e il 25%. I clasti sono di granulometria media e forma da sub-angolosa ad arrotondata, generalmente poco classati e disposti secondo una spaziatura ravvicinata. Gli inclusi minerali sono costituiti da quarzo e da feldspati, oltre a frammenti di roccia calcarea sia micritica che cristallina compatta, calcite, ARF e miche, tra le quali prevale la biotite. Si segnala inoltre la presenza di microfossili riferibili a globigerine e frammenti di bivalve. La porosità, inferiore al 5%, è dovuta alla presenza di vuoti planari.

Fabric AN-B1.2 (figura 5.2.11.6) - Costituita dai campioni AN 106, 108, 111 che appartengono rispettivamente: il campione AN 106 a due fondi di vasi Inv. 37.85 e 79.85, il campione AN 108 a un frammento di collo di bottiglia (Inv. 23.86) e il campione AN 111 alle pareti di una brocca con filtro Inv. 80-85. Il corpo ceramico presenta una matrice di colore arancio-bruno, da debolmente ad altamente attiva, generalmente omogenea. Gli inclusi, la cui abbondanza varia tra il 13 e il 20%, sono di granulometria medio-grossolana, poco o moderatamente classati e disposti secondo una spaziatura singola o ravvicinata. Sono composti prevalentemente da quarzo, anche di natura eolica e policristallina, accompagnato da feldspati e frammenti di roccia calcarea micritica. Si individua, inoltre, la presenza di microfossili riferibili a globigerine e frammenti di molluschi bivalve. La porosità,

variabile tra il 10 e il 15%, è dovuta prevalentemente a vuoti planari e di forma irregolare.

Fabric AN-B2 (figura 5.2.11.6) - Costituita dai campioni AN 101, 102, 103, 104, 105, 107, 113, 115 e AN 506 pertinenti a forme diverse quali: brocchette Inv. 74.85 e Inv. 83.85 i campioni AN 101 e AN 102 rispettivamente, una olletta Inv.28.85 il campione AN 103, un frammento di pancia di vasetto Inv. 27.86 il campione AN 104, una brocchetta a *cannelures* con ingobbio giallino Inv. 37.85 e 71.85 il campione AN 105, un frammento di coppetta a parete verticale Inv. 12.86 il campione AN 107, una porzione di bacino con decorazione a girale Inv. 22.86 il campione AN 113, una brocchetta a *cannelures* con resti di ingobbio giallino il campione AN 115 e, infine, parte di una ciotola a ingobbio giallino Inv. 64.85 il campione AN 506. Il corpo ceramico presenta una matrice il cui colore, generalmente omogeneo, varia nei singoli impasti con sfumature che vanno dal rosso-bruno del campione AN 104 al bruno chiaro del campione AN 102. L'attività ottica è sempre assente ad esclusione del campione AN 103 che presenta un'attività ottica legata prevalentemente alla presenza di illiti. Gli inclusi, presenti in percentuale variabile tra il 19 e il 25%, sono di granulometria medio-grossolana e di forma da sub-angolosa ad arrotondata; sono anche poco o moderatamente classati, e disposti secondo una spaziatura singola o ravvicinata. La frazione di aggregato è composta prevalentemente da quarzo di tipo eolico, anche con individui di quarzo policristallino, accompagnato da feldspati riferibili a sanidino (campioni AN 101 e AN 102) e a pertiti e micropertiti i rimanenti; sono anche presenti frammenti di roccia calcarea per la maggior parte micritica, ad esclusione del campione AN 103 nel quale è presente anche un calcare cristallino compatto. Più rara è la presenza delle miche, di tipo biotite nei soli campioni AN101 e AN 102, e di ARF riscontrata nel solo campione AN 104. La porosità, variabile tra il 5 e 15%, è composta prevalentemente da vuoti planari dovuti a ritiro e da vuoti di forma irregolare causati probabilmente dalla perdita di inclusi minerali durante le fasi di preparazione delle sezioni.

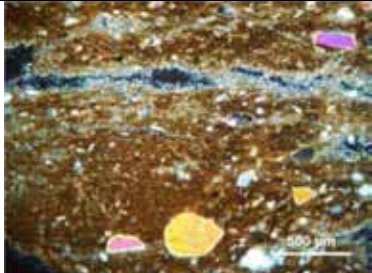
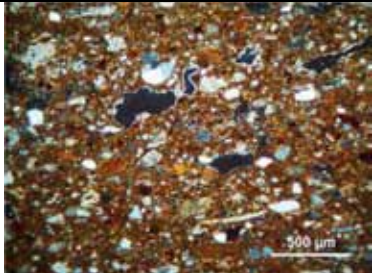
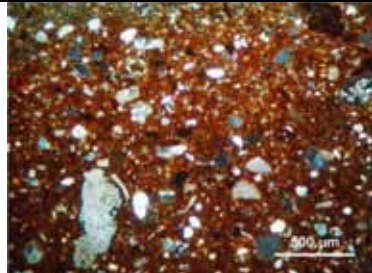
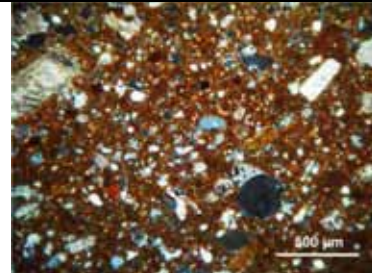
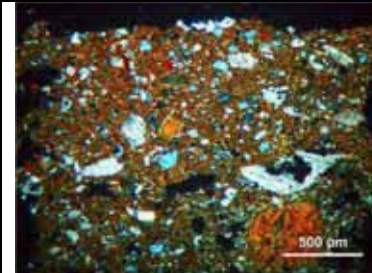
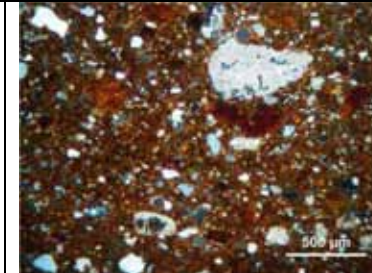
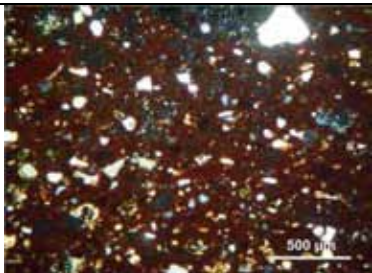
Gruppo A1: Assenza di fossili				
				
AN 112				
Gruppo A2: Presenza di fossili				
				
AN 109	AN 501	AN 502	AN 503	AN 504
				
AN 505				

Figura 5.2.11.5. Campioni dai relitti arabo-normanni di Marsala in sezione sottile – Osservazione a polarizzatori incrociati, 40x. Impasti appartenenti al Gruppo A: matrice con calcite micritica.

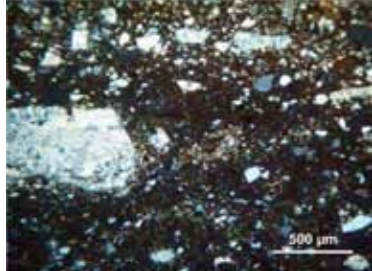
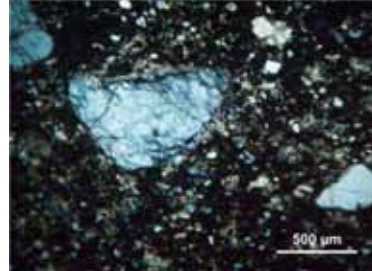
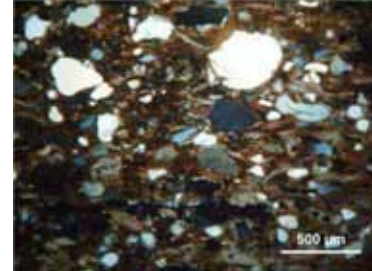
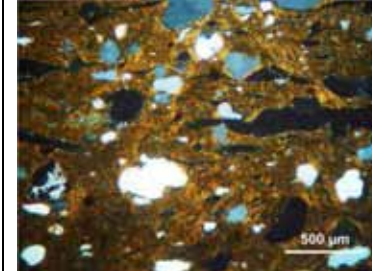
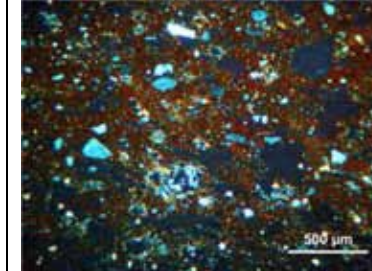
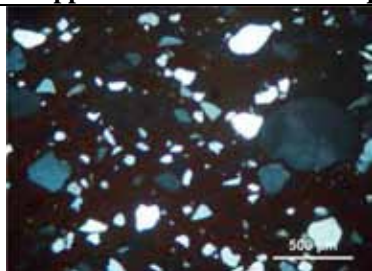
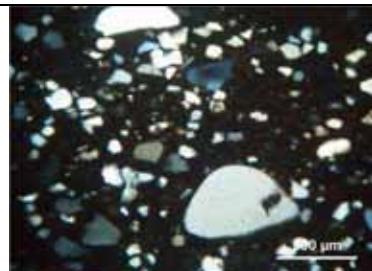
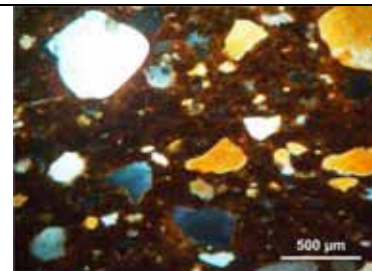
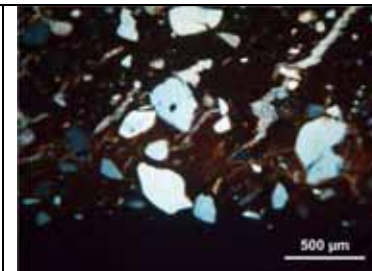
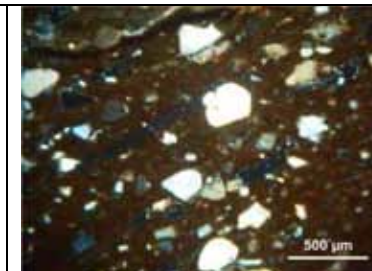
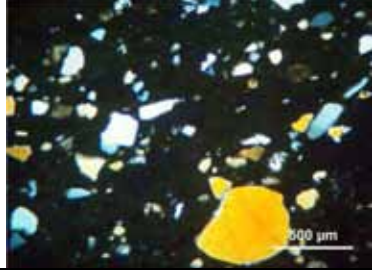
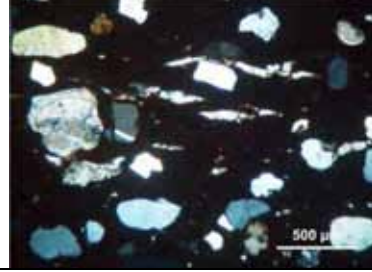
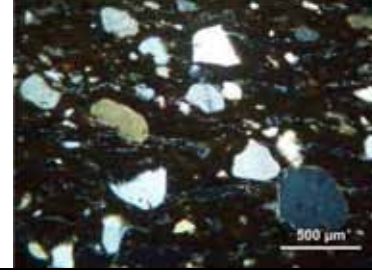
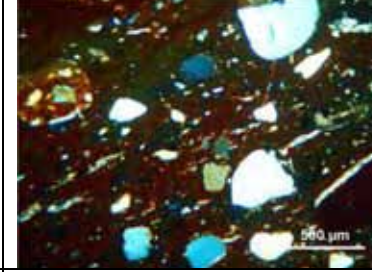
Gruppo B1.1: Fossili presenti, senza quarzo eolico		Gruppo B1.2: Fossili presenti con quarzo eolico		
				
AN 110	AN 114	AN 106	AN 108	AN 111
Gruppo B2: Fossili assenti con quarzo eolico				
				
AN 101	AN 102	AN 103	AN 104	AN 105
				
AN 107	AN 113	AN 115	AN 506	

Figura 5.2.11.6. Campioni dai relitti arabo-normanni di Marsala in sezione sottile – Osservazione a polarizzatori incrociati, 40x. Impasti appartenenti al Gruppo B: matrice priva di calcite micritica.

Tabella 5.2.11.1. Risultati dell'analisi petrografica sui campioni provenienti dal Relitto B di Marsala.

ID Campione	Colore	Omeogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Porosità %	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quaezo eolico	Quarzo policristallino	Plagioclasio	Feldspati	Roccia calcarea	Opachi	ARF	Calcite	Pirosseno	Miche	Bivalve	Microfossili	Arenaria	Selce
AN101	bruno	omogenea	Inattiva	vuoti planari	15	20	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x	x		x						x				
AN102	bruno chiaro	omogenea ma a tratti più scura	Inattiva	vuoti planari	15	21	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Poco classati	x	x	x		x	x					x				
AN103	arancio bruno	disomogenea a tratti variegata	Moderatamente attiva	vuoti planari	9	25	Sub-angoloso	arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Poco classati	x	x	x		x	x			x						
AN104	rosso bruno	omogenea	Debolmente attiva	vuoti planari	5	25	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Poco classati	x	x			x	x		x	x						
AN105	bruno	omogenea	Inattiva	vuoti planari	5	15	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x	x		x	x				x					
AN106	arancio bruno	omogenea	Moderatamente attiva	vuoti planari e di forma irregolare	10	20	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Poco classati	x	x	x	x	x	x				x		x			
AN107	bruno	omogenea	Inattiva	vuoti planari	9	19	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Poco classati	x	x		x	x	x									
AN108	arancio - bruno	disomogena nel colore, a tratti più chiaro	Altamente attiva	vuoti planari, canali e di forma irregolare	15	20	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Poco classati	x	x	x		x	x		x				x	x	x	
AN109	rosso bruno	omogenea	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	8	23	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Poco classati	x		x		x	x		x	x			x	x		x
AN110	bruno	omogenea	Debolmente attiva	n.d.	n.d.	25	Sub-angoloso	Arrotondato	media	ravvicinata	Poco classat.i	x				x	x		x	x		x	x	x		x
AN111	bruno	omogenea	Debolmente attiva	vuoti planari	10	13	Sub-arrotondato	Arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x			x	x					x		x		
AN112	bruno	omogeneo	Debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	5	11	Sub-arrotondato	Arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x	x		x			x	x		x				
AN113	bruno/bruno scuro	disomogenea per colore - scura sotto superficie	Inattiva	vuoti planari	5	21	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x			x	x									x
AN114	grigio	omogenea	Inattiva	pochi vuoti planari	<5	22	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	ravvicinata	Poco classati	x		x	x	x	x	x	x	x		x		x		x
AN115	bruno	disomogenea per colore, più chiara in superficie	Inattiva	vuoti planari e di forma irregolare	9	27	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	Spazio singolo	Moderatamente classati	x	x			x	x		x							

Tabella 5.2.11.2. Risultati dell'analisi petrografica sui campioni provenienti dal Relitto A di Marsala.

ID Campione	Colore	Omegeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Prospità %	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quaezo eolico	Plagioclasio	Feldspati	Roccia calcarea	Opachi	ARF	Calcite	Miche	Bivalve	Microfossili	Selce
AN501	rosso bruno	disomogenea nel colore, più chiaro beige in sup	Moderatamente attiva	n.d.	n.d.	17	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Poco classati	x			x	x		x		x		x	x
AN502	bruno-arancio	disomogenea per colore, più scuro in superficie	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	<5	15	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Poco classati	x		x	x	x		x	x			x	
AN503	arancio-bruno	omogenea	Altamente attiva	vuoti di forma irregolare	n.d.	24	Sub-angoloso	Arrotondato	fine	spazio singolo	Ben classati	x	x			x		x			x	x	
AN504	bruno-rossiccio	disomogenea per colore- più chiara verso l'esterno	Moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	<5	24	Sub-angoloso	Arrotondato	medio grossolana	spazio singolo	Poco classati	x	x			x		x	x			x	x
AN505	rosso bruno	leggermente più scura in superficie	Debolmente attiva	pochi vuoti di forma irregolare	<5	15	sub-abngoloso	Sub-arrotondato	media	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x			x		x	x		X	x	
AN506	bruno-beige	disomogenea per colore	Inattiva	vuoti planari e di forma irregolare	9	22	Sub-arrotondato	Arrotondato	medio-grossolana	spazio singolo	Moderatamente classati	x	x		x	x		x					x

La composizione mineralogica dei campioni è stata inoltre determinata per mezzo dell'analisi di diffrazione dei raggi X, i cui risultati sono riportati nella tabella 5.2.11.3.

Tabella 5.2.11.3. Risultati dell'analisi diffrattometrica per i campioni dei relitti arabo-normanni di Marsala.

Relitto	Campione	Quarzo	Calcite	Plagioclasio	K-feldspato	Pirosseni	Ematite
A	AN501	+++	++				
	AN502	+++	++				
	AN503	+++	++				+
	AN504	+++	++				
	AN505	+++	+				
	AN506	+++		+		+	
B	AN101	+++		+		+	
	AN102	+++		+		+	
	AN103	+++	+		+		
	AN104	+++	+				
	AN105	+++		+		+	
	AN106	+++	+				
	AN107	+++		+		+	
	AN108	+++	+				
	AN109	+++	++				
	AN110	+++	+	+			
	AN111	+++		+		+	
	AN112	+++	++		++		
	AN113	+++	+			+	
	AN114	+++		tr		++	
	AN115	+++		+		+	

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso; (tr) = tracce.

L'analisi diffrattometrica conferma sostanzialmente quanto precedentemente osservato in sezione sottile: infatti, la componente maggioritaria dello smagrante è il quarzo, al quale sono sporadicamente associati K-feldspati, plagioclasio e pirosseni. Tuttavia, l'assenza di minerali di neoformazione suggerisce, per i campioni contenenti calcite e fossili carbonatici, una temperatura di cottura non molto elevata, comunque non superiore ai 650÷800°C.

Note conclusive

I campioni provenienti dai due relitti arabo-normanni di Marsala possono essere suddivisi in due classi sulla base della loro composizione mineralogica. Un primo gruppo, già identificato come gruppo A, è caratterizzato da una matrice contenente

calcite microcristallina proveniente da un'argilla calcarea, la cui composizione è sostanzialmente simile a quella degli affioramenti della Sicilia occidentale nei pressi di Alcamo e Sciacca. In particolare si nota una forte affinità di questo gruppo di campioni con gli impasti delle anfore Dressel 21 rinvenute sul Relitto delle Antefisse (cfr. paragrafo 5.2.8). In ambedue le serie di impasti, infatti, si osserva la presenza di una frazione fossilifera costituita prevalentemente da globigerine sostituite da ossidi di ferro. D'altra parte, è evidente che questo gruppo è rappresentato dal materiale anforario e in particolare dalla grande giara decorata Inv. 10.86 (AN 109) e dall'elevato numero di anforette a *cannelures* di tipo A e B.

Il secondo macrogruppo, denominato gruppo B, e che comprende per lo più ceramica da mensa e da cucina, dalle coppe alle bottiglie, dalle brocchette ai bacini decorati a vernice, è stato prodotto, invece, con un'argilla priva di componente calcarea alla quale sono state aggiunte frazioni smagranti con caratteristiche e provenienze diverse, tanto da consentire la suddivisione in sottogruppi. Il meno popolato è rappresentato da impasti che contengono uno smagrante sabbioso ricco di microfossili e frammenti di molluschi bivalve, mentre quello più rappresentato è caratterizzato dalla presenza di quarzo eolico nell'aggregato. Ancora una volta la presenza dei microfossili distingue due sottogruppi, e quindi due diverse fabbriche, ma in ogni caso la tipologia delle forme ceramiche, unitamente alla presenza del quarzo eolico, fa ipotizzare una provenienza dalle fornaci del Maghreb.

L'assenza di composti di neoformazione negli impasti contenenti calcite in matrice o in forma di fossili carbonatici conferma una produzione a temperature di cottura inferiori ai 650°C. Nei rimanenti campioni, pur non essendosi riscontrata la presenza di composti di neoformazione, l'isotropia, o comunque la bassissima attività ottica della matrice, inducono a ipotizzare temperature di cottura più elevate ma comunque inferiori a 850÷900°C data l'assenza di fase vetrosa.

5.2.12. Ceramica marmorizzata dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA)

Il frammento di ceramica marmorizzata proveniente dal "butto" della Torre Spagnola di Cala Pira (CA) è stato analizzato sia per determinare la composizione del corpo ceramico, sia quella dello strato di rivestimento.

All'analisi petrografica il campione (fig. 5.2.12.1) presenta una matrice rosso-bruna, omogenea e otticamente inattiva. Gli inclusi, pari a circa il 5%, sono di forma sub-angolosa sub-arrotondata, ben classati, e composti prevalentemente da quarzo con subordinati feldspati. La porosità, costituita da piccoli vuoti planari, è minore del 3%.

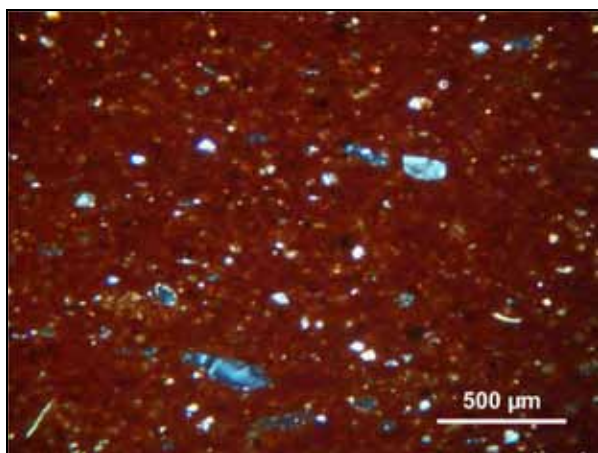


Figura 5.2.12.1. Campione CPT1 dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA) in sezione sottile. Osservazioni a polarizzatori incrociati – 40x.

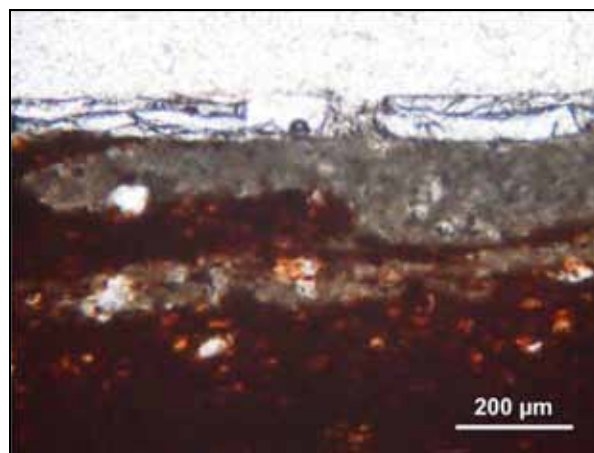


Figura 5.2.12.2. Campione CPT1 dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA) in sezione sottile: particolare dello strato di rivestimento. Osservazione al solo polarizzatore – 100x.

Si nota inoltre uno strato di ingobbio bianco, il cui spessore irregolare è dovuto alla particolare decorazione realizzata a imitazione del marmo, e uno strato di vetrina trasparente (fig. 5.2.12.2).

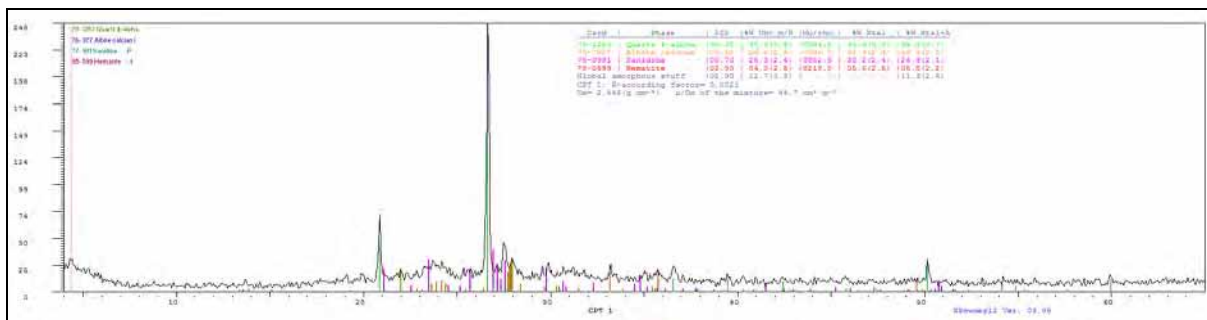


Figura 5.2.12.3. Diffattogramma del campione CPT1 dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA).

La composizione mineralogica dell'impasto è stata inoltre indagata per mezzo della diffrazione a raggi X (fig. 5.2.12.3): la fase mineralogica predominante è risultata

essere quella del quarzo, accompagnato da piccole quantità di plagioclasti, K-feldspati ed ematite. La composizione media del corpo ceramico è stata ottenuta tramite microanalisi EDS dell'impasto ridotto in polvere, mentre la composizione del rivestimento è stata indagata tramite SEM-EDS su sezione lucida. I risultati sono riportati nella tabella 5.2.12.1.

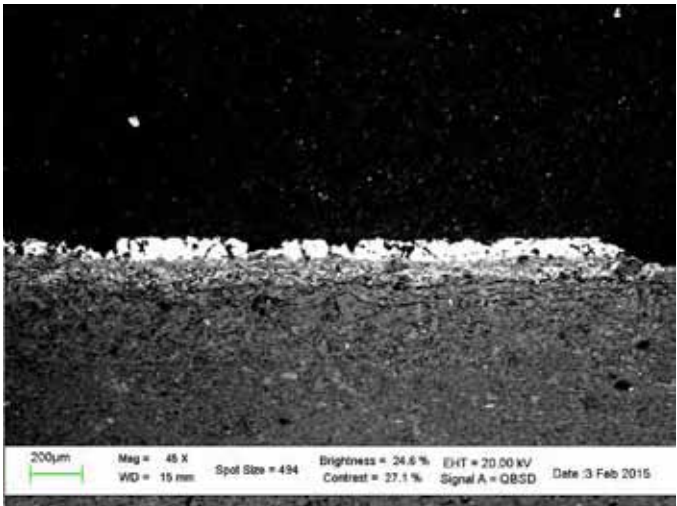


Figura 5.2.12.4. Immagine SEM in elettroni retrodiffusi del campione CPT1 dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA) in sezione.

Tabella 5.2.12.1. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1\text{wt}\%$) per il campione di ceramica marmorizzata dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA).

	Vetrina	Ingobbio	Corpo
Na ₂ O	1,3	3,1	1,5
MgO	1,5	4,3	3,4
Al ₂ O ₃	7,3	19,4	17,7
SiO ₂	43,5	62,2	57,2
SO ₃	0,0	0,4	0,3
K ₂ O	1,3	4,7	3,2
CaO	0,8	1,1	6,9
TiO ₂	0,0	0,4	1,0
MnO	0,0	0,0	0,2
FeO _x tot	1,3	4,4	8,7
PbO	43,0	0,0	0,0
Totale	100,0	100,0	100,0

Per quanto riguarda la composizione del corpo ceramico, si può affermare che l'impasto è stato ottenuto con una argilla debolmente calcarea. Lo strato di ingobbio mostra invece l'uso di una argilla illitica cuocente bianco (Cuomo di Caprio, 2007) e contenente una maggior quantità di componente silicatica e di K₂O, nonché una minore quantità di ossidi di ferro rispetto al corpo ceramico, come mostrato nel grafico in figura 5.2.12.5.

Essendo la ceramica marmorizzata una produzione tipicamente toscana, si è tentato di identificare la zona di produzione del frammento in analisi attraverso il confronto

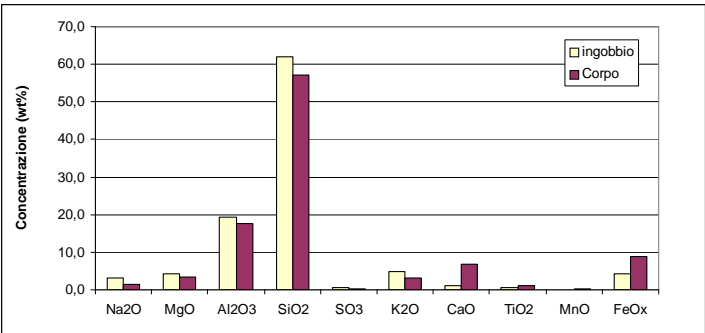


Figura 5.2.12.5. Grafico di confronto tra le composizioni del corpo ceramico e dell'ingobbio per il campione di ceramica marmorizzata dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA).

diretto della composizione chimica del corpo ceramico con quelle note riportate in

bibliografia. In particolare, si è fatto riferimento alle ceramiche ingobbiate dipinte e graffite provenienti da Castelfiorentino, Borgo San Lorenzo, Cafaggiolo ed Empoli studiate da Amato (2010).

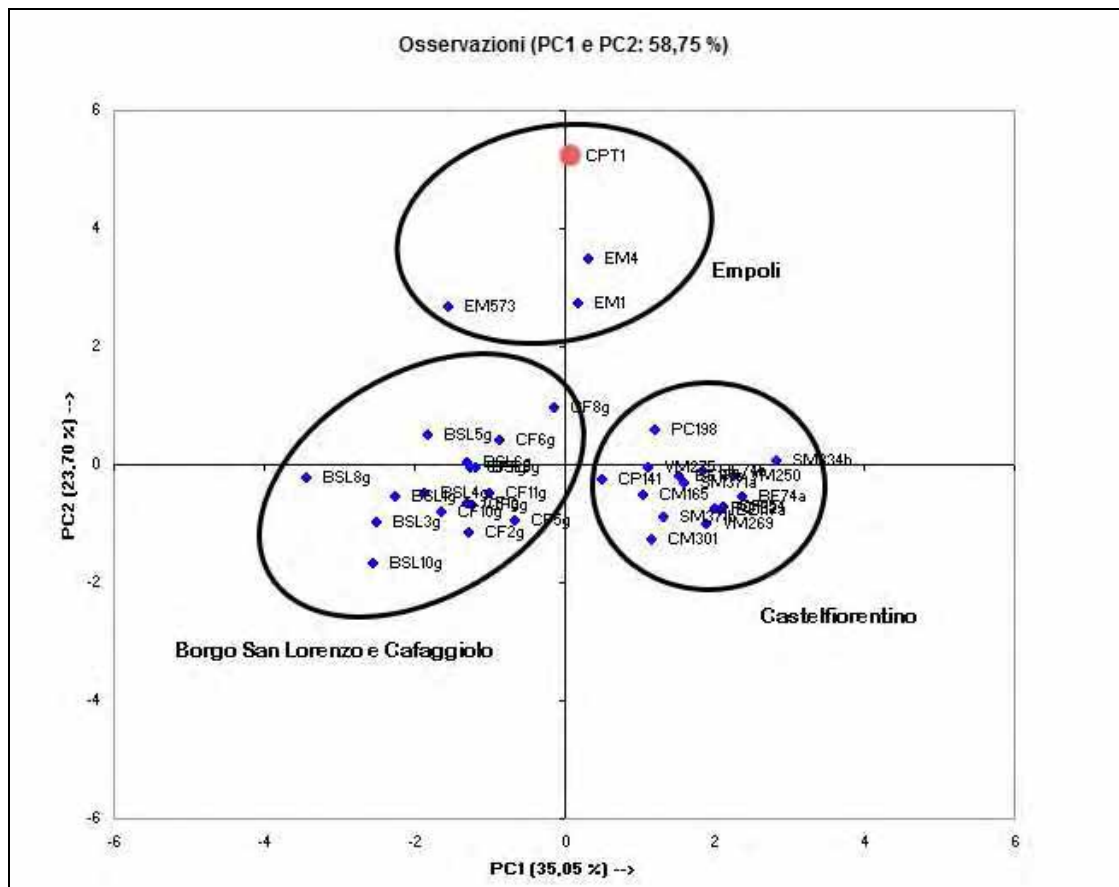


Figura 5.2.12.6. Grafico delle osservazioni della PCA per PC1-PC2. Si distinguono i campi di esistenza delle produzioni toscane e il campione in studio CPT1 dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA) è indicato in rosso. (Dati di riferimento da Amato, 2010).

Il risultato delle analisi dei componenti principali PCA per i valori di Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 e $\text{FeO}_{\text{Xtotali}}$ è mostrato in figura 5.2.12.6, dove sono prese in considerazione le componenti PC1 e PC2, le quali spiegano il 58,75% della variabilità. Come si nota dal grafico delle osservazioni, è possibile definire dei campi di esistenza rispettivamente per le ceramiche di Borgo San Lorenzo e Cafaggiolo, di Castelfiorentino e di Empoli: il campione CPT1, seppure leggermente distanziato, si colloca nella regione di interesse dei campioni provenienti da Empoli. Questo risultato si accorderebbe con quanto riportato in letteratura, che identifica nella periferia della città di Empoli uno dei centri produttivi della ceramica marmorizzata (Moore Valeri, 2013).

Per quanto riguarda la vetrina, infine, essa presenta uno spessore di circa 75 μm e un rapporto $\text{SiO}_2\text{:PbO}$ di circa 1:1 che consente di annoverarla tra le vetrine al piombo, come quelle utilizzate nelle produzioni di ceramiche ingobbiate attestate in altre fornaci toscane operanti nello stesso periodo.

Note conclusive

Le analisi del frammento di ceramica marmorizzata, e soprattutto il confronto con i dati disponibili in letteratura, hanno permesso di ipotizzare per il campione in esame una produzione nelle fornaci attive nel territorio di Empoli. Per quanto riguarda la tecnologia di produzione, l'osservazione del rivestimento fa ipotizzare l'utilizzo dell'ingobbio bianco con argilla illitica bianca, applicata su uno strato ancora umido di argilla rossa, probabilmente una barbottina avente la medesima composizione dell'impasto, in modo tale poter ottenere tramite lavorazione successiva l'effetto marmorizzato. A seguito della prima cottura, il manufatto è stato poi ricoperto con una vetrina trasparente al piombo e sottoposto a una seconda cottura.

5.2.13. Frammenti di maiolica provenienti da Capena (RM)

I campioni sono stati sottoposti ad analisi per definire sia la composizione dell'impasto, sia quella della decorazione e del rivestimento. Per quanto riguarda i risultati riguardanti la caratterizzazione dei rivestimenti stanniferi dipinti delle maioliche, questi sono stati precedentemente descritti nel paragrafo 5.1.

In questo paragrafo saranno illustrati i risultati relativi alla caratterizzazione del corpo ceramico dei medesimi frammenti. In particolare, essi sono stati analizzati in sezione mediante XRF al fine di ottenere informazioni riguardanti la composizione degli impasti. Sono stati, inoltre, prelevati piccoli campioni per la determinazione della composizione media dell'impasto attraverso l'analisi SEM-EDS e per l'allestimento di sezioni lucide e sottili per l'analisi petrografica. Ulteriori informazioni sulla composizione e la tecnologia del corpo ceramico sono state ottenute mediante analisi XRD e l'osservazione SEM in elettroni secondari della microstruttura in frattura fresca.

Caratterizzazione del corpo ceramico

A una prima osservazione macroscopica, l'impasto delle maioliche si presenta di colore rosato, omogeneo, generalmente abbastanza compatto, con inclusi raramente identificabili a occhio nudo.

L'analisi petrografica delle sezioni sottili, i cui risultati sono sintetizzati nella tabella 5.2.13.1, ha messo in evidenza una somiglianza molto forte degli impasti, a eccezione del campione di terraglia CAP 41 che ha un impasto molto chiaro e presenta una minima quantità di componente clastica. La frazione clastica, costituente il degrassante, e quindi lo scheletro degli impasti, è presente nella percentuale tra 1% e 8%, è ben classata e presenta dimensioni fini o molto fini, comprese generalmente tra i 60 ed i 200 micrometri; è composta principalmente da quarzo, il quale mostra diversi gradi di arrotondamento, variabili da angoloso a sub-arrotondato, e in misura minore da componente feldspatica (figure 5.2.13.1 e 5.2.13.2).

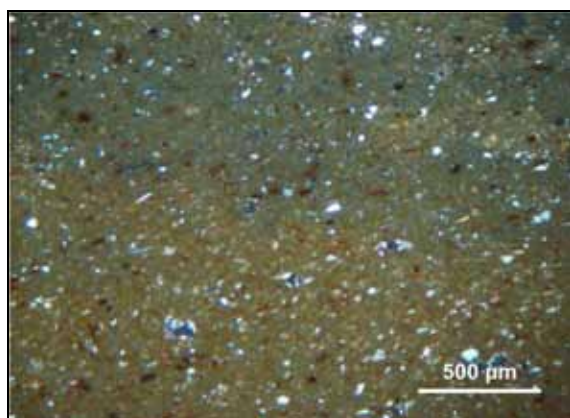


Figura 5.2.13.1. Campione di maiolica CAP28 da Capena (RM). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati - 40x.

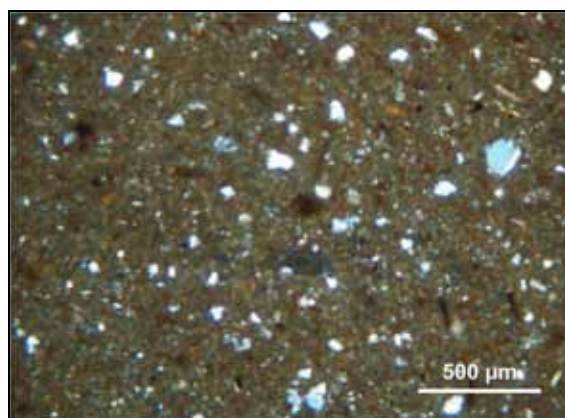


Figura 5.2.13.2. Campione di maiolica CAP35 da Capena (RM). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati - 40x.

Anche le miche, sotto forma di sottili lamelle generalmente isorientate lungo la direzione di lavorazione, sono presenti in discreta quantità, come pure gli ossidi di ferro e frammenti di roccia argillosa (ARF Argillaceous Rock Fragments) di varie dimensioni, i quali mostrano un contorno abbastanza netto e un colore più scuro rispetto alla matrice argillosa, che presenta generalmente una isotropia ottica tale da far ipotizzare temperature di cottura abbastanza elevate.

Tabella 5.2.13.1. Risultati dell'analisi petrografica sui campioni provenienti da Capena (RM).

ID Campione	Colore	Omogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Inclusi %	Arrottondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quarzo policrist.	Feldspati	Miche	ARF	Ox Ferro	Ematite	Micriti di calcite	Microfossili	Deposizioni secondarie
CAP1	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	4%	Ang.	Sub-ang.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x	x		x						
CAP2	giallo bruno chiaro	Omogenea	inattiva	n.d.	7%	Ang.	Sub-ang.	Medio-fine	Ravvicinata	Mod. classata	x		x	x	x	x			x	
CAP5	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm. attiva	n.d.	8%	Sub-arr.		fine	Sp.singolo	Ben classata	x		x	x		x	x			
CAP6	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm. attiva	Irregolare	5%	Sub-ang.	Sub-arr.	Medio-fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP10	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	6%	Sub-ang.	Sub-arr.	Medio-fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP13	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	4%	Sub-ang.	Sub-arr.	Molto fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP14	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm. attiva	n.d.	4%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x	x		x	x		x			
CAP15	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	5%	Sub-ang.	Sub-arr.	Molto fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP17	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm. attiva	Irregolare	4%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				x
CAP19	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Planari e irregolari	1%	Sub-ang.		fine	Sp.doppio	Ben classata	x				x					

CAP25	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	5%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x	x		x		x				
CAP28	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	6%	Sub-ang.	Sub-arr.	Molto fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x					
CAP30	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm.a ttiva	n.d.	8%	Sub-ang.	Sub-arr.	Molto fine	Sp.singolo	Ben classata	x					x				
CAP31	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	n.d.	4%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Mod. classata	x			x	x	x				
CAP33	giallo bruno chiaro	Omogenea	Debolm.a ttiva	n.d.	9%	Ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x		x			x	
CAP34	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare e planare	6%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP35	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	6%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	x				
CAP36	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare e planare	5%	Sub-ang.	Sub-arr.	Molto fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x		x				
CAP37	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	4%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x	X				
CAP38	giallo bruno chiaro	Omogenea	Inattiva	Irregolare	5%	Sub-ang.	Sub-arr.	fine	Sp.singolo	Ben classata	x			x	x					
CAP41	Beige chiaro	Omogenea	inattiva	n.d.	2%	Sub-arr		fine	Sp.singolo		x									
CAP42	Bruno rossiccio	Omogenea	Inattiva	Irregolare	5%	Ang.	Sub-ang.	fine	Sp.singolo	Mod. classata	x			x			x			

Il campione CAP17 mostra inoltre una discreta quantità di calcite micritica all'interno della matrice argillosa, il cui aspetto, visibile in figura 5.2.13.3, farebbe ipotizzare un deposito di calcite secondaria.

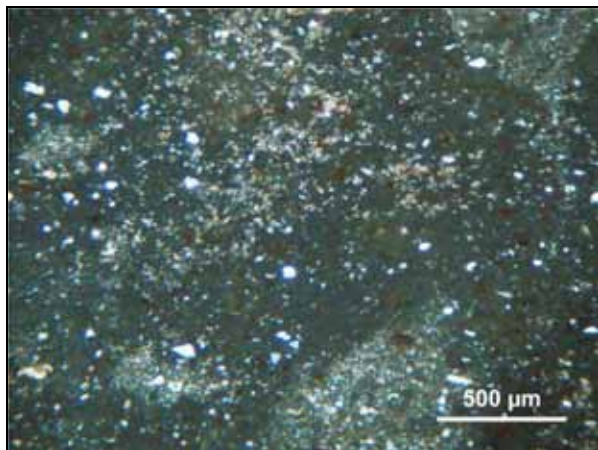


Figura 5.2.13.3: Campione di maiolica CAP17 da Capena (RM). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati - 40x.

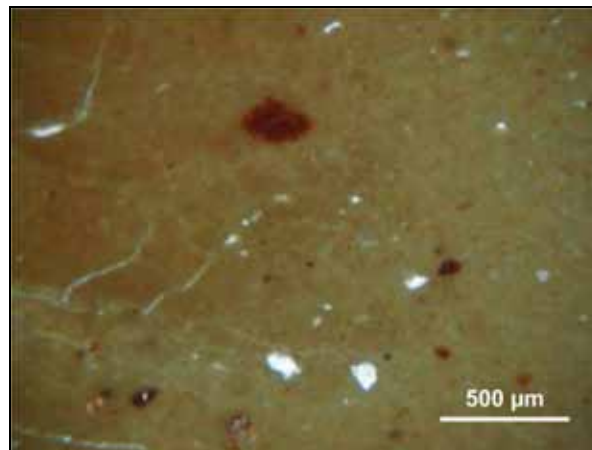


Figura 5.2.13.4: Campione di maiolica CAP19 da Capena (RM). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati - 40x.

Degno di nota è il campione CAP19 (figura 5.2.13.4), ascrivibile a una ceramica proveniente dal centro produttivo toscano di Montelupo Fiorentino, che presenta un impasto estremamente fine contenente soltanto una percentuale minima di degrassante (1%), costituito da quarzo anche policristallino.

La composizione chimica media degli impasti è stata ottenuta mediante analisi SEM-EDS del materiale ridotto in polvere e quartato. I risultati delle analisi sono riportati nella tabella 5.2.13.2.

Già a una prima analisi dei dati è possibile rilevare come tra essi vi sia una variabilità composizionale molto limitata. In figura 5.2.13.5 è riportato il diagramma ternario relativo alle componenti principali dell'impasto ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO}$) dal quale è stato possibile accertare l'utilizzo esclusivo di argille calcaree ($\text{CaO} > 5\%$), come indicato anche dai dati riportati in tabella 5.2.13.2.

Tabella 5.2.13.2. Risultati dell'analisi SEM-EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0.1\text{wt}\%$) per le composizioni degli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeOx _{tot}	SrO	Totale
CAP1	0,8	3,8	13,0	49,6	0,4	0,6	3,0	22,6	0,8	0,0	5,4	0,0	100,0
CAP2	1,5	3,4	13,7	56,3	1,2	0,0	2,4	15,8	0,7	0,2	4,7	0,0	100,0
CAP5	1,1	4,4	14,0	53,6	0,4	0,2	3,1	17,9	0,5	0,0	4,8	0,0	100,0
CAP6	1,0	3,2	13,2	52,7	0,7	0,2	3,3	20,1	0,5	0,0	5,1	0,0	100,0
CAP13	0,7	2,7	11,9	47,9	1,3	0,4	2,6	26,6	0,9	0,3	4,7	0,0	100,0
CAP14	1,9	3,9	12,4	47,9	0,8	1,4	1,2	24,3	0,2	0,0	5,9	0,0	100,0
CAP15	0,4	3,5	13,5	52,7	0,0	0,5	2,6	21,1	0,6	0,0	5,0	0,0	100,0
CAP17	0,9	3,4	13,3	50,1	0,6	1,2	2,6	21,7	0,7	0,0	5,5	0,0	100,0
CAP19	0,4	2,7	13,9	49,7	1,0	0,0	2,5	23,2	0,7	0,0	5,8	0,0	100,0
CAP25	1,0	3,3	13,6	54,0	1,0	0,0	3,1	17,8	0,5	0,2	5,5	0,0	100,0
CAP28	0,6	2,8	13,3	52,1	0,5	0,0	2,5	21,4	0,9	0,3	5,6	0,0	100,0
CAP30	1,1	4,7	12,3	50,5	0,0	0,3	2,8	22,2	0,7	0,0	5,5	0,0	100,0
CAP31	1,1	3,4	12,9	48,2	0,5	0,4	2,9	24,5	0,9	0,0	5,3	0,0	100,0
CAP33	1,2	4,1	14,8	54,0	0,5	0,5	2,8	15,4	0,9	0,0	5,7	0,0	100,0
CAP34	0,9	2,9	13,1	48,7	1,8	0,2	2,4	23,4	1,0	0,0	5,5	0,0	100,0
CAP35	0,9	3,9	13,8	54,5	0,4	0,6	2,2	17,7	0,6	0,0	5,5	0,0	100,0
CAP36	0,7	2,5	12,2	48,2	0,5	0,2	2,4	28,1	0,5	0,0	4,7	0,0	100,0
CAP38	1,0	2,9	13,9	53,4	0,5	0,3	2,7	17,9	1,0	0,2	6,2	0,0	100,0
CAP37	1,2	3,2	14,8	54,1	0,0	0,0	3,1	16,9	0,5	0,2	6,0	0,0	100,0
CAP41	0,2	1,2	19,0	52,6	0,0	0,3	4,8	20,5	0,0	0,0	1,5	0,0	100,0
CAP42	0,3	2,6	15,5	48,0	0,6	0,0	3,9	20,5	0,6	0,2	5,5	2,2	100,0

Dall'osservazione della figura 5.2.13.5 appare chiaro che le composizioni degli impasti ricadono in un'area molto ristretta, ma è comunque possibile notare una variabilità lineare per quanto riguarda le maioliche di origine italiana e uno scostamento da questo andamento presentato dal lustro classificato come ispano-moresco e, in maniera più marcata, dal campione di terraglia, il quale differisce dalla composizione delle maioliche essendo appartenente ad una differente classe ceramica.

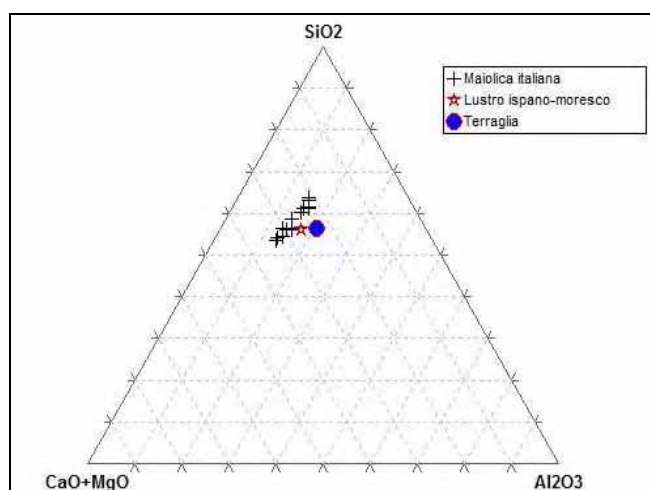


Figura 5.2.13.5. Diagramma ternario dei componenti principali dell'impasto ceramico per i campioni provenienti da Capena (RM).

Il grafico ottenuto riportando i valori di concentrazione di K_2O in funzione del contenuto di SiO_2 (fig. 5.2.13.6) mostra ulteriormente l'omogeneità nella composizione degli impasti, ma permette anche di isolare tre campioni, CAP14, CAP42 e CAP41, pertinenti rispettivamente, il primo alla produzione di maiolica ligure più tarda (XVIII secolo), il secondo al frammento di lustro e il terzo al campione di terraglia, aventi una differenza composizionale più marcata rispetto ai restanti campioni.

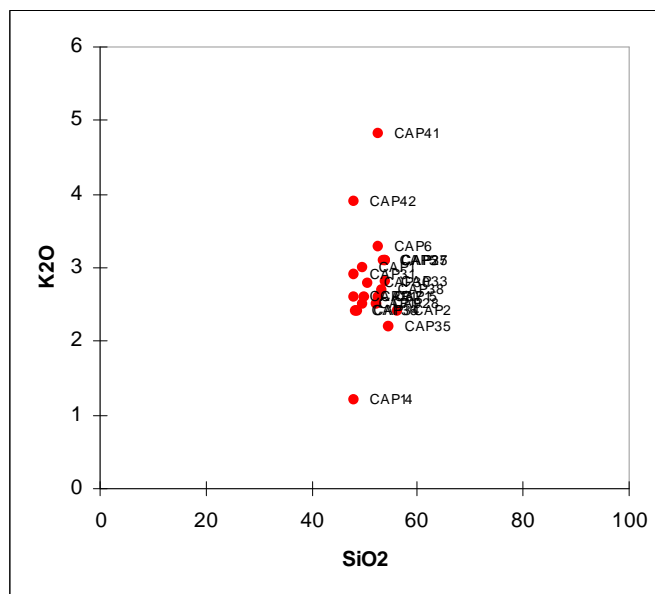


Figura 5.2.13.6: Diagramma di dispersione SiO_2 - K_2O (wt%) per gli impasti delle ceramiche provenienti da Capena (RM).

Tale differenza è anche apprezzabile osservando il risultato delle analisi in componenti principali effettuata sui dati di composizione chimica (figg. 5.2.13.7 e 5.2.13.8), in cui sono mostrate la prima e la seconda componente, le quali spiegano il 51,93% della variabilità dei dati.

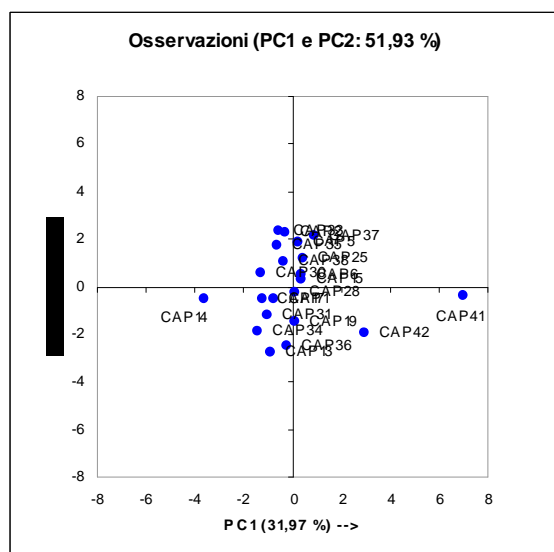


Figura 5.2.13.7. PCA - Grafico delle osservazioni PC1-PC2 per le composizioni degli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

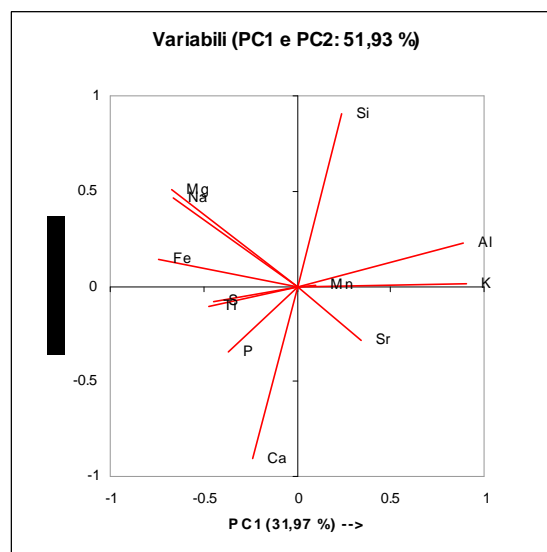


Figura 5.2.13.8. PCA - Grafico delle variabili PC1-PC2 per le composizioni degli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

In particolare, anche in questo caso, le maioliche di origine italiana si addensano al centro del grafico e mostrano una variabilità influenzata principalmente dal contenuto in ossido di silicio e di calcio. Decentrati appaiono ancora una volta i campioni CAP 14, CAP 42 e CAP 41, quest'ultimo in maniera più marcata essendo, come già sottolineato, appartenente a una classe ceramica differente.

Anche osservando il dendrogramma (fig. 5.2.13.9) risultante dall'analisi ascendente gerarchica (*cluster analysis*), ottenuta tramite distanza euclidea e metodo di Ward come criterio di aggregazione, è possibile notare una notevole omogeneità dei campioni. Essi sono principalmente divisi in due gruppi, il primo formato dal solo CAP 41, cioè il frammento di terraglia, e il secondo dai frammenti di maiolica. Tra di essi, analogamente ai casi precedenti, è possibile isolare i campioni CAP 14 e CAP 42. È interessante anche notare come i campioni CAP 19, CAP 34 e CAP 36, rispettivamente la ceramica montelupina con il tipico decoro a girali e le sue imitazioni di produzione romana, vengano rappresentate in un sottogruppo ristretto.

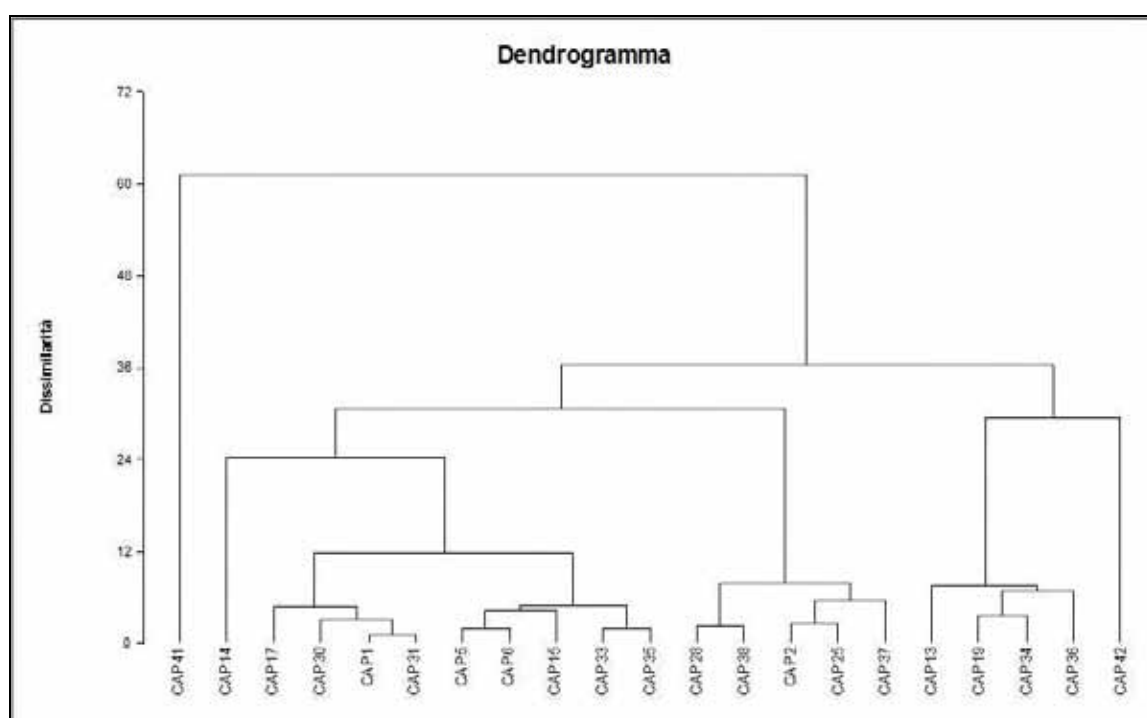


Figura 5.2.13.9. Dendrogramma risultante dalla cluster analysis condotta sui dati di composizione chimica degli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

Una ulteriore analisi della composizione dell'impasto è stata effettuata sulle maioliche di origine italiana mediante analisi XRF portatile sul corpo ceramico in

sezione lucida. Le condizioni operative sono state fissate in 30kV e 0,15mA, con un tempo di misura pari a 180 secondi.

Tabella 5.2.13.3. Risultati delle analisi XRF espressi in conteggi normalizzati sullo zirconio per gli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

Campioni	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
CAP1	0,24	3,33	0,23	0,22	13,67	0,11	0,25	0,36	1,11	1,42
CAP2	0,11	2,61	0,20	0,21	8,40	0,13	0,20	0,44	1,96	1,28
CAP5	0,16	2,00	0,24	0,23	13,51	0,11	0,26	0,35	0,89	0,20
CAP13	0,21	3,28	0,23	0,20	13,42	0,12	0,25	0,29	1,80	1,14
CAP14	0,11	3,19	0,25	0,17	15,52	0,16	0,29	0,00	1,61	4,55
CAP17	0,21	3,29	0,24	0,23	15,08	0,16	0,26	0,55	1,31	3,60
CAP19	0,17	5,01	0,21	0,20	11,79	0,12	0,20	0,35	1,93	0,18
CAP25	0,17	3,13	0,18	0,20	12,55	0,09	0,20	0,33	1,30	1,18
CAP28	0,19	4,16	0,25	0,22	13,57	0,15	0,23	0,32	1,61	0,65
CAP30	0,16	2,72	0,27	0,16	12,70	0,13	0,19	0,31	1,04	0,72
CAP31	0,20	3,63	0,21	0,17	13,73	0,09	0,23	0,38	1,88	0,11
CAP33	0,15	1,87	0,26	0,23	15,30	0,09	0,19	0,32	0,96	0,77
CAP34	0,19	3,24	0,22	0,24	16,73	0,00	0,22	0,32	1,62	0,28
CAP35	0,19	3,92	0,24	0,22	12,90	0,12	0,24	0,32	1,52	2,21
CAP36	0,17	3,97	0,22	0,18	12,52	0,12	0,25	0,26	2,08	0,21
CAP37	0,21	2,68	0,32	0,27	17,43	0,12	0,30	0,42	1,57	2,21
CAP38	0,20	2,67	0,26	0,33	18,14	0,13	0,28	0,41	1,24	0,23

I risultati delle misure, espressi in conteggi normalizzati sullo zirconio, sono riportati nella tabella 5.2.13.3. E' importante notare che tali misure non possono essere intese in maniera quantitativa e che i conteggi i contributi del piombo e del rame potrebbero essere legati a una contaminazione dello strato di smalto. Per questo motivo non si è tenuto conto di questi valori nel corso della elaborazione dei dati.

L'elaborazione dei dati effettuata attraverso l'analisi dei componenti principali (PCA) ha permesso di ricavare ulteriori informazioni a partire dalla composizione degli impasti, come mostrato dal grafico biplot di figura 5.2.13.10.

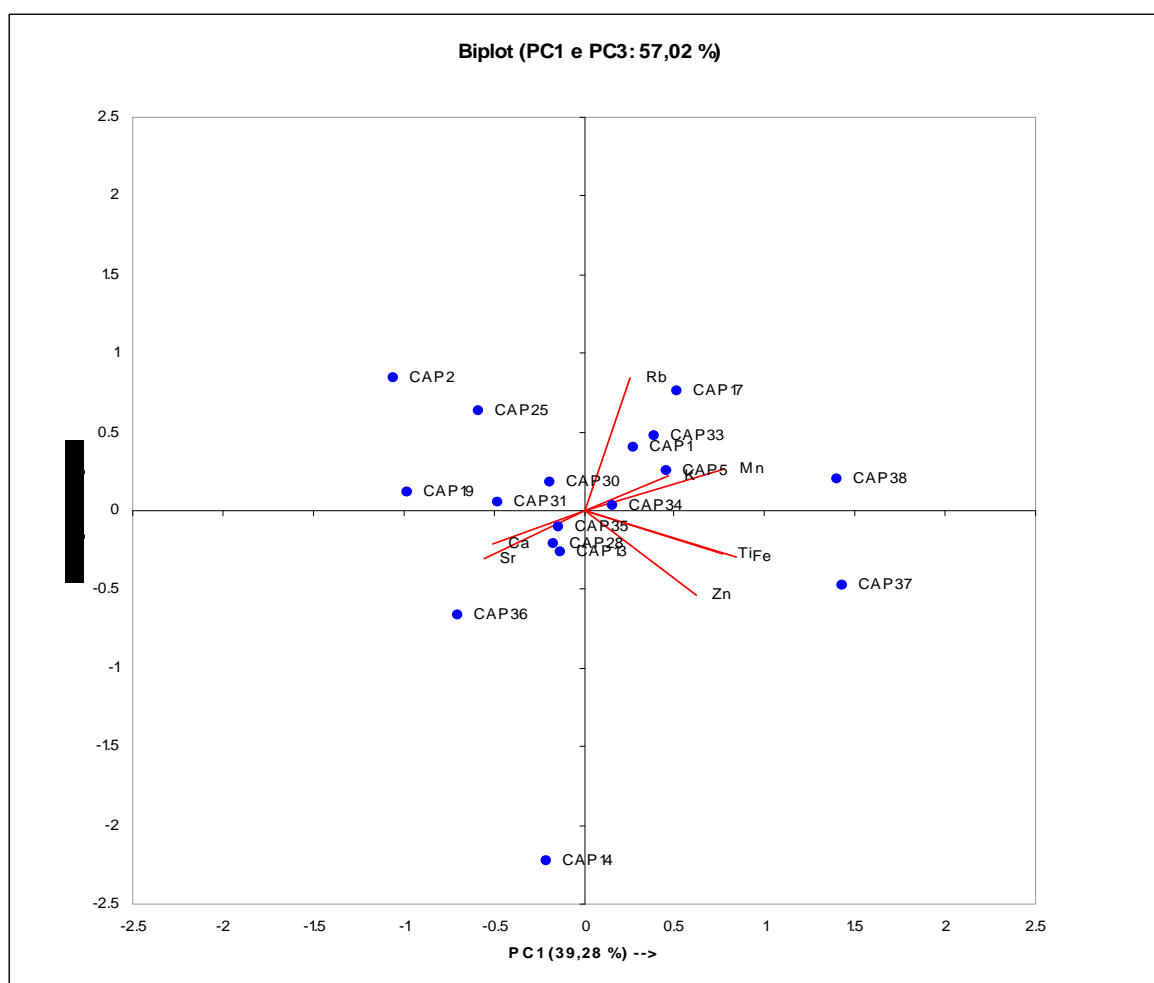


Figura 5.2.13.10: Biplot risultante dalla PCA effettuata sui dati XRF relativi agli impasti dei campioni di maiolica di origine italiana provenienti da Capena (RM).

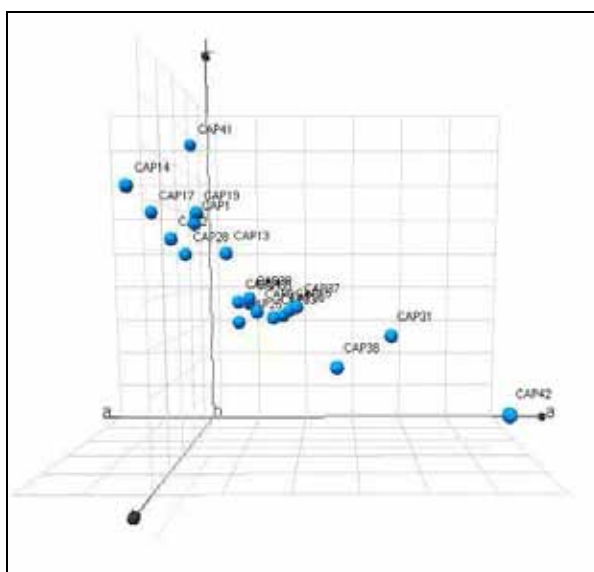
Anche in questo caso è possibile notare come il campione CAP 14, pertinente a una produzione ligure del XVIII secolo, sia isolato rispetto ai restanti frammenti. I restanti campioni formano una nuvola di punti in cui non è possibile evidenziare particolari differenze legate alla cronologia, alla localizzazione o alla tipologia dei campioni. Tuttavia sulla sinistra i frammenti CAP 2, CAP 25 e CAP 19 sono decentrati rispetto alla maggior parte dei campioni: questa differenza composizionale potrebbe essere legata all'origine di questi manufatti, essendo il CAP19 e CAP25 relativi a produzioni provenienti da Montelupo Fiorentino, mentre il frammento CAP 2 è di ancora incerta attribuzione. Anche i campioni CAP 37 e CAP 38, relativi a frammenti di coppe carenate in maiolica arcaica romana, potrebbero inoltre considerarsi decentrati rispetto agli altri.

Tabella 5.2.13.4. Risultati dell'analisi colorimetrica per gli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).

Campione	L	a	b	ΔE
CAP1	84,24	0,36	17,11	19,55
CAP2	83,34	-0,57	16,07	19,41
CAP6	78,71	2,48	16,64	23,51
CAP13	82,42	1,44	17,02	20,83
CAP14	86,44	-1,77	18,79	19,53
CAP15	78,69	3,56	14,82	22,66
CAP17	85,03	-1,32	15,34	17,71
CAP19	84,89	0,46	17,34	19,30
CAP25	78,04	1,81	16,35	23,80
CAP28	82,36	-0,12	15,54	19,78
CAP30	79,53	2,16	15,58	22,19
CAP31	77,40	7,18	19,55	27,28
CAP33	78,32	3,05	16,31	23,71
CAP34	79,29	1,73	15,09	22,05
CAP35	79,23	2,13	15,22	22,22
CAP36	78,38	3,34	14,58	22,75
CAP37	79,18	3,96	19,79	25,39
CAP38	75,57	5,33	20,56	28,81
CAP41	90,02	-0,45	8,27	9,24
CAP42	73,73	10,51	27,52	36,05

Le medesime polveri sottoposte alla microanalisi EDS sono state analizzate anche mediante analisi colorimetrica per determinare il valore del colore medio degli impasti. I risultati sono espressi in tabella 5.2.13.4, insieme al valore del ΔE calcolato come differenza dal bianco, e riportati nel grafico 3D ($L^*a^*b^*$) di figura 5.2.13.11. Osservando il grafico $L^*a^*b^*$, la maggior parte dei campioni va a formare un gruppo centrale in cui il colore varia linearmente, probabilmente influenzato dal rapporto tra gli ossidi di calcio e di

ferro presenti negli impasti, mentre i campioni CAP31 e CAP38 sono relativi a produzioni in maiolica arcaica e si dispongono più in basso rispetto agli altri. Ai due estremi, la terraglia (CAP41) appare spostata verso il bianco, mentre il frammento di lustro sembra possedere l'impasto più scuro e tendente al rosso (CAP42).



*Figura 5.2.13.11. Valori di $L^*a^*b^*$ per gli impasti dei campioni provenienti da Capena (RM).*

Al fine di caratterizzare la tecnologia di produzione, con particolare riferimento alla temperatura di cottura, gli impasti di alcuni frammenti ritenuti rappresentativi sono stati sottoposti ad analisi di diffrazione ai raggi X delle polveri.

I risultati sono brevemente riassunti nella tabella 5.2.13.5. Tutti i frammenti analizzati mostrano come fase mineralogica principale il quarzo, utilizzato in qualità di

Tabella 5.2.13.5. Risultati delle analisi XRD su polveri dei corpi ceramici dei campioni provenienti da Capena (RM).

Campione	Quarzo	Gehlenite	K-Feldspati	Plagioclasti	Piroseni	Calcite	Ematite	Miche
CAP 1	+++	+++	++	++	++			
CAP 19	+++	++	++		++	++		
CAP 31	+++	++	++	++		++		+
CAP 36	+++	++	++			+++	+	+
CAP37	+++	++		++	++	+		+
CAP 41	+++	+++		++				
CAP 42	+++	++	+		+	+		

Legenda: (+++) = abbondante; (++) = presente; (+) = scarso.

smagrante, accompagnato dalla gehlenite in quantità più o meno abbondante: si tratta di un silico-alluminato di calcio che si forma a temperature intorno agli 800°C e può essere considerato un indice del raggiungimento di tale temperatura in fase di cottura del biscotto.

A conferma di tale ipotesi sono state effettuate alcune osservazioni al microscopio elettronico a scansione su frammenti di ceramica in frattura fresca previa metallizzazione con

oro. Come è possibile notare osservando le immagini SEM in elettroni secondari (fig. 5.2.13.12) , il corpo ceramico presenta una struttura reticolata dovuta alla vetrificazione, che conferma il raggiungimento di una temperatura di cottura in linea con la formazione di gehlenite intorno agli 800-850°C.

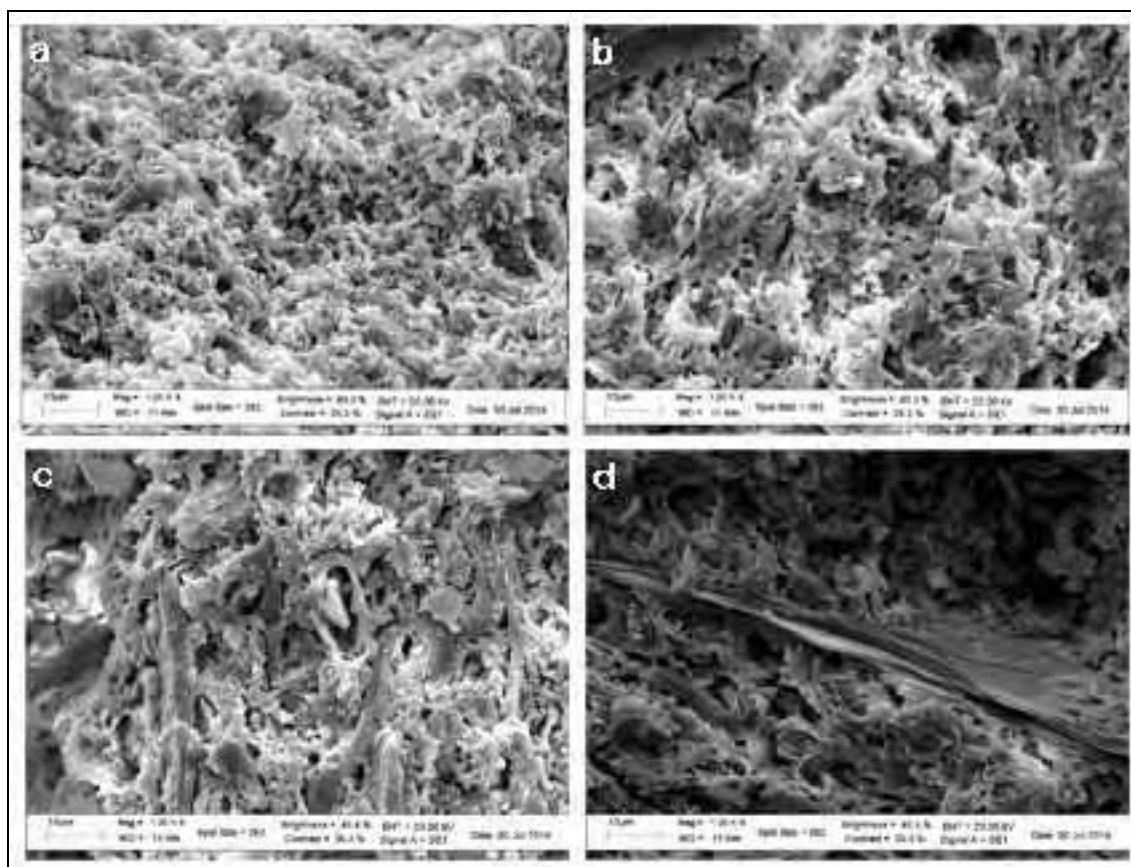


Figura 5.2.13.12: Immagini SEM in elettroni secondari dei campioni CAP19 (a), CAP31 (b), CAP36 (c) e CAP42 (d) provenienti da Capena (RM).

Note conclusive

L'analisi delle maioliche provenienti dal "butto" del Palazzo dei Monaci di Capena ha permesso di evidenziare le caratteristiche degli impasti, nonché di definire i componenti degli strati dipinti. In particolare, è stato possibile notare come la composizione degli impasti sia molto omogenea, a eccezione di due frammenti pertinenti a periodi storici più tardi. Ciò conferma una standardizzazione del processo di produzione delle maioliche. D'altra parte, è anche doveroso notare che il biscotto deve avere caratteristiche particolari, in modo tale che le sue dilatazioni e contrazioni si accordino con quelle dello smalto sovrastante, e questo ovviamente influenza la sua variabilità composizionale, che deve per forza di cose rimanere entro limiti stabiliti.

Per quanto riguarda gli strati dipinti, i risultati ottenuti per i campioni in studio sono stati presentati nella sezione precedente di questo capitolo (vedi paragrafo 5.1), configurandosi come un argomento particolare affrontato durante la ricerca.

5.3. Casi studio per la verifica dell'iter analitico e la soluzione di casi particolari

I due casi di studio che seguono, sono stati presi in considerazione poiché rappresentavano situazioni del tutto particolari e fuori contesto culturale sui quali si è ritenuto utile verificare la validità dell'approccio sistematico definito nel corso dell'intera ricerca. Si tratta, in particolare, di un frammento con tracce di combustione rinvenuto nei recenti scavi di una villa romana, e di un primo gruppo di ceramiche di periodo classico provenienti dagli scavi del sito di Lumbini in Nepal, quest'ultimo al centro di un pregetto internazionale gestito dall'UNESCO.

5.3.1. Ceramica dalla Villa delle Colonnacce di Castel di Guido (RM)

Il frammento di ceramica ha forma irregolare (figure 5.3.1.1 e 5.3.1.2) ed è stato rinvenuto isolato nello strato archeologico di riporto, ma può essere attribuito in base alla caratteristica scanalatura e alle peculiarità dell'impasto alle produzioni orientali tarde del IV-VII secolo D.C. (Caravale e Toffoletti, 2008): la superficie esterna, ancora ricoperta della terra di scavo, presenta delle scanalature regolari, mentre la superficie interna è irregolarmente ricoperta da una sostanza di colore nero di natura imprecisata, ma che dovrà essere determinata analiticamente al fine di chiarirne l'origine.

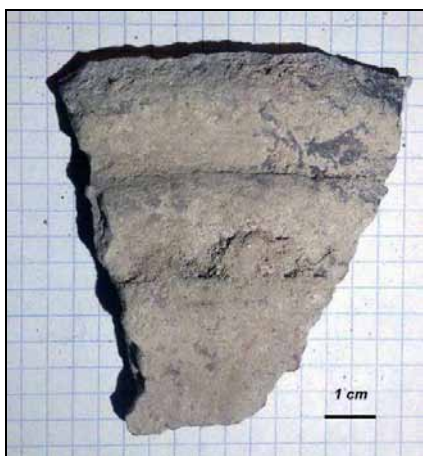


Figura 5.3.1.1. Frammento di ceramica da Castel di Guido (RM) – fronte.



Figura 5.3.1.2. Frammento di ceramica da Castel di Guido (RM) – retro. Si nota lo strato nero aderente alla superficie interna.

Il corpo ceramico in frattura fresca è disomogeneo nel colore e si presenta annerito a partire dalla superficie interna verso il centro dello spessore, tendendo al grigio. La

zona al di sotto della superficie esterna, invece, ha un colore rossastro segno di una biscottatura in ambiente ossidante, che risulta evidente anche se in alcuni punti l'annerimento del corpo ceramico interessa l'intero spessore del frammento. Sono inoltre presenti inclusi, per lo più di colore bianco, di varia misura e visibili a occhio nudo; la rara macroporosità è di forma allungata e orientata parallelamente alla superficie.

Un piccolo campione di ceramica è stato prelevato dal frammento e inglobato in resina epossidica per l'allestimento di sezioni trasversali lucide da utilizzare per l'analisi stratigrafica per l'identificazione della natura dello strato di deposito nero visibile sulla superficie interna. L'osservazione del campione in sezione trasversale lucida ha messo in evidenza le caratteristiche del corpo ceramico, che risulta spesso in totale circa 8-9 mm. Come illustrato in figura 5.3.1.3, il corpo ceramico mostra una disomogeneità nella colorazione molto accentuata, con la zona corrispondente alla superficie esterna (in alto) di colore rossastro e quella verso la superficie interna (in basso) di colore nero. La sua composizione media è riportata nella tabella 5.3.1.1, dove è possibile verificare l'impiego di un'argilla non calcarea per la produzione di questo manufatto ($\text{CaO} < 5\%$).

Tabella 5.3.1.1. Risultati della microanalisi EDS del corpo ceramico espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%) per il campione proveniente da Castel di Guido (RM).

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO _x tot	Totale
0,9	1,2	18,7	65,3	0,2	0,2	3,0	1,8	1,1	7,6	100,0

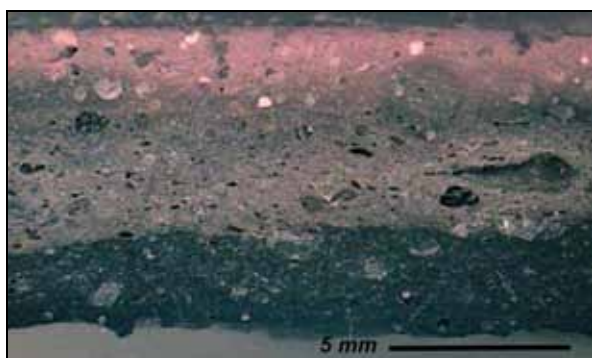


Figura 5.3.1.3: Corpo ceramico in sezione trasversale del campione CDG1 da Castel di Guido (RM).

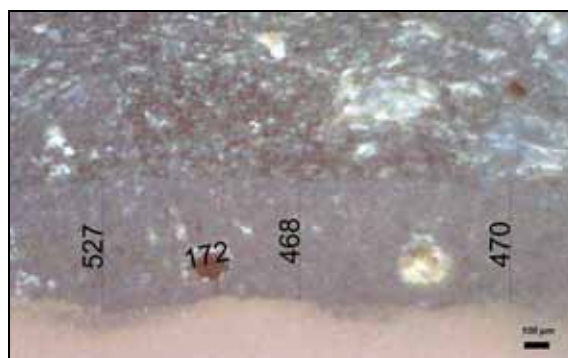


Figura 5.3.1.4: Particolare in sezione trasversale dello strato di colore nero adeso alla superficie interna del frammento CDG1 da Castel di Guido (RM).

Tramite l'osservazione in sezione lucida trasversale, è stato inoltre possibile osservare a maggiori ingrandimenti lo strato di colore nero che ricopre la superficie

interna del frammento ceramico (fig. 5.3.1.4): esso si presenta compatto, con qualche bollosità, e di spessore variabile tra i 470 e i 530 μm circa. Per determinare la natura e la composizione di tale strato si è scelto di sottoporlo ad analisi di spettroscopia IR in Riflettanza Totale Attenuata (FTIR-ATR). Lo spettro risultante è mostrato in figura 5.3.1.5: il segnale maggiormente visibile nello spettro è un'ampia banda intorno ai 1000 cm^{-1} , ascrivibile probabilmente alla componente silicatica di residui di ceramica rimasti adesi al campione analizzato. Tuttavia, dalle rimanenti bande è stato possibile riscontrare la presenza di un materiale di tipo resinoso, di origine riconducibile a resina di conifera, con buona probabilità appartenente alla famiglia delle *Pinaceae* (Derrick *et al.*, 2000). Le bande presenti sembrerebbero infatti avere una buona corrispondenza con quelle della colofonia (Colombini *et al.*, 2003), anche nota come pece greca, che viene ottenuta sottoforma di residuo solido dalla distillazione delle resine di conifera. Inoltre, la presenza di deboli bande a 798 cm^{-1} e 758 cm^{-1} porterebbe a ipotizzare la verosimile presenza del retene⁶, un 7-isopropil-1-metilfenantrene, (Font *et al.*, 2007), ovvero un composto considerato un *marker* per l'identificazione della pece derivante da *Pinaceae*: tale molecola si forma infatti per riscaldamento della resina a temperature dell'ordine dei 350°C (Izzo *et al.*, 2013).

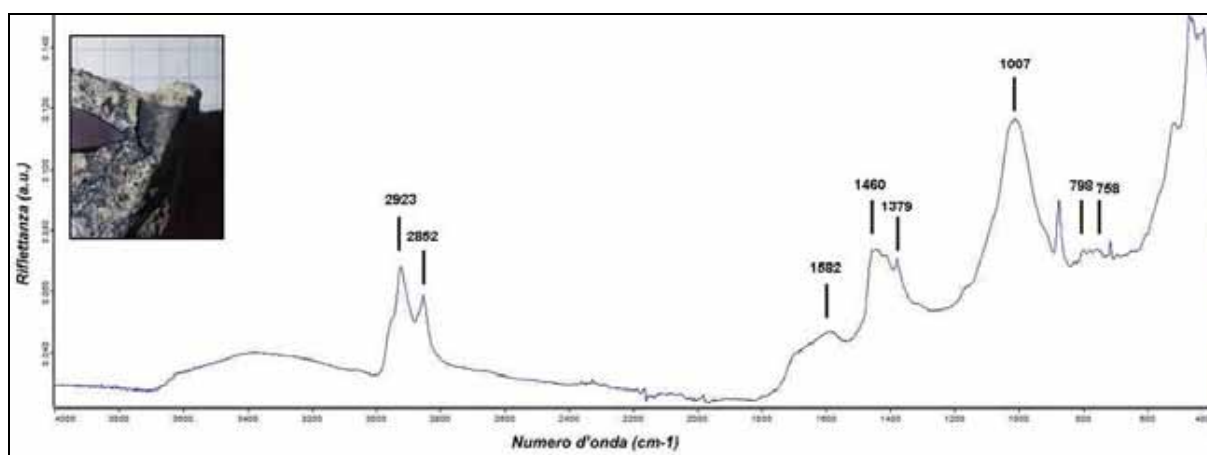


Figura 5.3.1.5: Spettro FTIR-ATR del residuo di colore nero adeso alla superficie interna del frammento ceramico CDG1 da Castel di Guido (RM). A lato, in alto, il punto di prelievo.

Infine, degna di nota è la presenza di una banda intorno ai 1582 cm^{-1} , che in letteratura viene riferita alla possibile presenza di tartrati, sali di potassio o calcio

⁶ Per il confronto con lo spettro del retene si veda lo standard SDBS No.: 34258.

derivanti dall'acido tartarico, i quali possono essere connessi con la presenza di vino all'interno del recipiente (Lettieri, 2015).

Note conclusive

Già all'osservazione macroscopica, il frammento aveva mostrato una marcata disomogeneità nel colore del corpo ceramico, compatibile con un contatto diretto con una fiamma.

L'analisi dello strato di colore nero adeso alla superficie interna del frammento ha rivelato la presenza di una sostanza resinosa parzialmente combusta, derivante da alberi di conifera appartenenti alla famiglia delle *Pinaceae*, e identificabile come pece greca, ovvero con il composto ottenuto dalla distillazione delle resine di pino comunemente utilizzato in antichità per l'impermeabilizzazione interna dei contenitori per liquidi, la cui metodologia è ben descritta nel trattato di Columella, *De Re Rustica*, ove nel libro XII, capo XVIII, sono descritte le procedure per l'impeciatura dei contenitori vinari.

Sebbene, non siano state fornite informazioni precise sulla forma e la tipologia del contenitore ceramico, né tantomeno sulla sua datazione e provenienza, la presenza nello strato nero combusto di sali dell'acido tartarico conferma che il contenitore era stato adibito al trasporto del vino. Da questa constatazione e dalla composizione chimico-mineralogica dell'impasto, sembra possibile confermare l'ipotesi archeologica di una attribuzione del frammento alle produzioni orientali tarde.

5.3.2. Ceramiche del VI-II secolo a.C. dagli scavi di Lumbini (Nepal)

Questa prima serie di campioni è stata presa in considerazione con il duplice scopo di verificare la funzionalità dell'iter analitico definito per la caratterizzazione degli impasti ceramici, e per avviare lo studio sistematico del materiale ceramico risultante dagli scavi condotti dal team dell'Università di Durham (Gran Bretagna) nell'area sacra di Lumbini e nelle realtà monastiche dello stesso periodo situate negli immediati dintorni.

Dall'osservazione ottica microscopica in sezione sottile dei campioni di ceramica provenienti dal Nepal è stato possibile definire due differenti *fabric* in base alle caratteristiche degli impasti. I risultati sono riportati sinteticamente in tabella 5.3.2.1.

La *fabric* Nepal-1 (fig. 5.3.2.1 - campioni R1, R2, R3, R4 e R5) è caratterizzata da una matrice molto depurata di natura silicatica, generalmente omogenea di colore bruno o bruno-rossiccio, a esclusione del campione R1, che presenta una matrice contenente argilla variegata con ossidi di ferro.

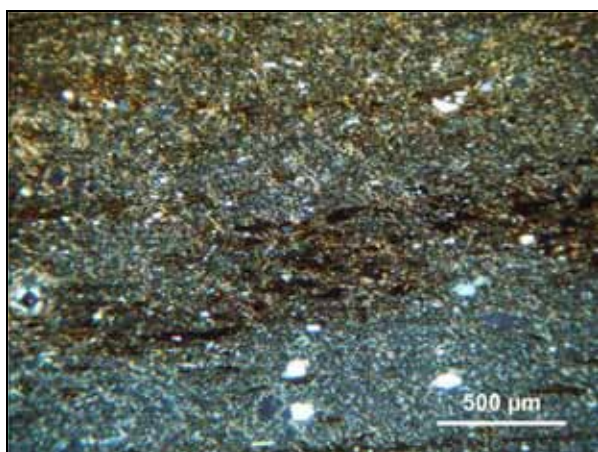


Figura 5.3.2.1: Campione R1 da Lumbini (Nepal). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

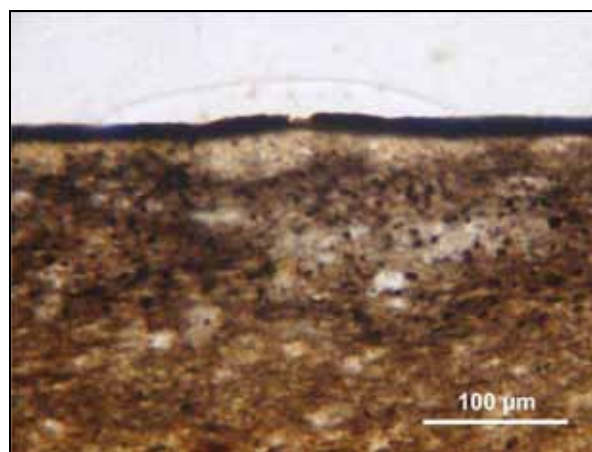


Figura 5.3.2.2: Campione R1 da Lumbini (Nepal), rivestimento superficiale. Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 200x.

L'attività ottica della matrice è variabile, da moderatamente a debolmente attiva, mentre la granulometria degli impasti varia da fine a medio-fine. Gli inclusi, presenti nella percentuale tra il 10 e il 20%, sono di forma da angolosa a sub-arrotondata, generalmente ben classati e disposti mediante una spaziatura doppia o singola. Essi sono composti prevalentemente da quarzo, anche di natura policristallina. La porosità, variabile tra il 3 e il 5%, è formata da vuoti di forma irregolare accompagnati da canali e vuoti planari, questi ultimi attribuibili per lo più a fessurazioni da ritiro.

Tutti i campioni, tranne R2 e R4 che sono identificabili come ceramiche con

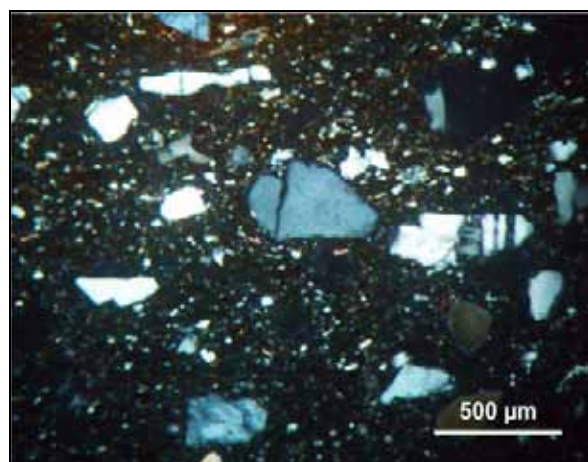


Figura 5.3.2.3: Campione R6 da Lumbini (Nepal). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

decorazione impressa, e presentano uno strato argilloso di rivestimento di colore bruno, sottile e compatto, nettamente più scuro in superficie (fig. 5.3.2.2).

La *fabric* Nepal-2 (fig. 5.3.2.3 - campioni R6 e R7) presenta invece una matrice omogenea di natura silicatica, di colore bruno e debolmente attiva. Essa contiene inclusi in percentuale variabile tra il 15 e il 20%, poco classati, di forma da angolosa a sub-arrotondata. La granulometria è media o medio-grossolana mentre la spaziatura è singola. Gli inclusi sono composti prevalentemente da quarzo, anche policristallino, accompagnato da feldspati, miche, e pirosseni, come si è visto nel campione R6, mentre la ARF è presente nel campione R7. La porosità varia tra l'8 e il 5% ed è prevalentemente composta da vuoti di forma irregolare, accompagnati da canali e vuoti planari nel campione R7.

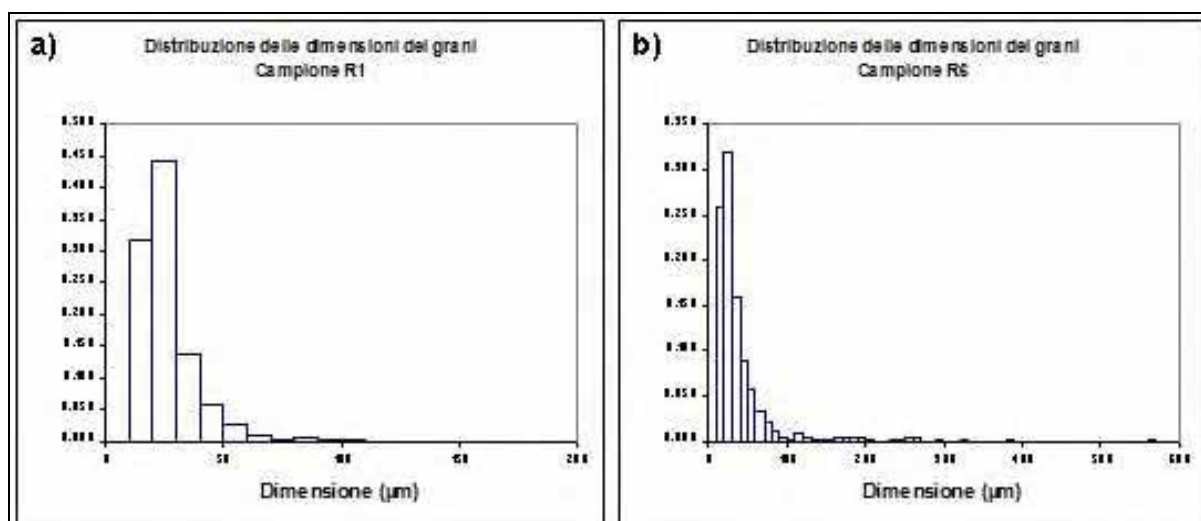


Figura 5.3.2.4: Distribuzione delle dimensioni dei grani nei campioni R1 (a) e R6 (b) da Lumbini (Nepal).

Anche per quanto riguarda la distribuzione delle dimensioni dei grani, è possibile notare una differenza netta tra le due *fabric* (fig. 5.3.2.4): nel primo caso si ha infatti una distribuzione associabile a un'argilla molto depurata, eventualmente aggiunta di una frazione fine di smagranza, nel secondo caso, invece, è possibile osservare la presenza di una distribuzione debolmente bimodale che testimonia l'aggiunta di uno smagranza di medie dimensioni.

Tabella 5.3.2.1. Risultati dell'analisi petrografica dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

ID Campione	Colore	Omogeneità	Attività ottica	Forma dei vuoti	Porosità%	Inclusi %	Arrotondamento		Granulometria	Spaziatura	Assortimento	Quarzo	Quarzo policristallino	Ossidi di ferro	Plagioclas	K-feldspati	Pirosseno	Miche	ARF	Rivestimento
R1	bruno	disomogenea per livelli di ossidi di ferro	moderatamente attiva	canali e vuoti di forma irregolare	3%	10%	angoloso	sub-angoloso	fine	spazio doppio	ben classati	x		x						x
R2	rosso-bruno	omogenea	moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	5%	20%	sub-angoloso	sub-arrotondato	medio-fine	spazio doppio	ben classati	x							x	
R3	bruno scuro	omogenea	debolmente attiva	vuoti di forma irregolare e piccoli vuoti planari	3%	10%	sub-angoloso		molto fine	spazio singolo	ben classati	x								x
R4	bruno	Omogenea	moderatamente attiva	n.d.	n.d.	10%	Sub-angoloso	Sub-arrotondato	fine	Spazio doppio	Ben classati	x	x							
R5	bruno	omogenea	moderatamente attiva	vuoti di forma irregolare	3%	10%	angoloso	sub-angoloso	fine	spazio singolo	ben classati	x								x
R6	bruno scuro	omogenea	debolmente attiva	vuoti di forma irregolare	5%	20%	angolosa	sub-arrotondata	medio-grossolana	spazio singolo	poco classati	x	x		x	x	x	x		
R7	bruno	omogenea	debolmente attiva	canali, vuoti planari e di forma irregolare	8%	15%	angoloso	sub-angoloso	media	spazio singolo	poco classati	x			x	x		x	x	x

Per quanto riguarda la composizione chimica dei corpi ceramici, essa è stata indagata su sei campioni ridotti in polvere mediante microanalisi EDS; di questi, inoltre, è stato determinato parallelamente il valore del colore.

I risultati sono riportati rispettivamente nelle tabelle 5.3.2.2 e 5.3.2.3.

Tabella 5.3.2.2. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%) degli impasti dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
R1	0,2	1,6	21,6	62,5	0,6	4,0	1,0	1,0	0,2	7,2	100,0
R2	0,3	2,1	19,5	61,1	0,4	4,3	0,8	1,2	0,6	9,7	100,0
R3	0,3	2,2	18,3	60,9	2,9	4,9	2,2	1,0	0,4	6,9	100,0
R4	0,2	2,1	17,5	61,0	3,4	4,2	2,2	1,0	0,3	8,1	100,0
R5	0,3	2,0	19,9	61,7	1,2	4,7	0,9	0,9	0,0	8,3	100,0
R6	0,5	1,8	19,0	66,2	0,4	2,4	0,9	0,9	0,0	7,9	100,0

Come è possibile osservare anche nel diagramma ternario di figura 5.3.2.5, le composizioni chimiche degli impasti ceramici sono molto simili tra loro e si collocano nell'area di utilizzo delle argille non calcaree. Inoltre, osservando i grafici di disper-

sione Al₂O₃-SiO₂ e SiO₂-K₂O, rispettivamente in figura 5.3.2.6 e 5.3.2.7, si può rilevare come tutti i campioni presentino una composizione pressoché simile ad esclusione del campione R6, per il quale si riscontra un aumento del contenuto di SiO₂,

Tabella 5.3.2.3. Risultati dell'analisi colorimetria nelle coordinate L*a*b* e valore del ΔE per gli impasti dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

Campione	L	a	b	ΔE
R1	53,90	-0,26	9,33	43,96
R2	59,34	10,43	31,84	49,18
R3	52,60	-0,43	9,54	45,27
R4	61,75	2,66	21,30	40,32
R5	55,45	-0,26	10,92	42,70
R6	66,82	-0,33	10,70	31,57

dovuto probabilmente alla maggiore presenza della componente smagrante silicatica. Per quanto riguarda i dati colorimetrici rilevati sugli stessi campioni, essi possono essere rappresentati dal grafico in figura 5.3.2.8: si nota, in particolare, come l'impasto dei campioni R2 e R4 sia maggiormente tendente al giallo arancio, mostrando un valore di a* positivo e un elevato valore di b*, mentre per quanto riguarda i campioni R1, R3 e R5, che rappresentano le ceramiche con rivestimento nero, il colore presenta una componente rossa leggermente negativa e una minore luminosità.

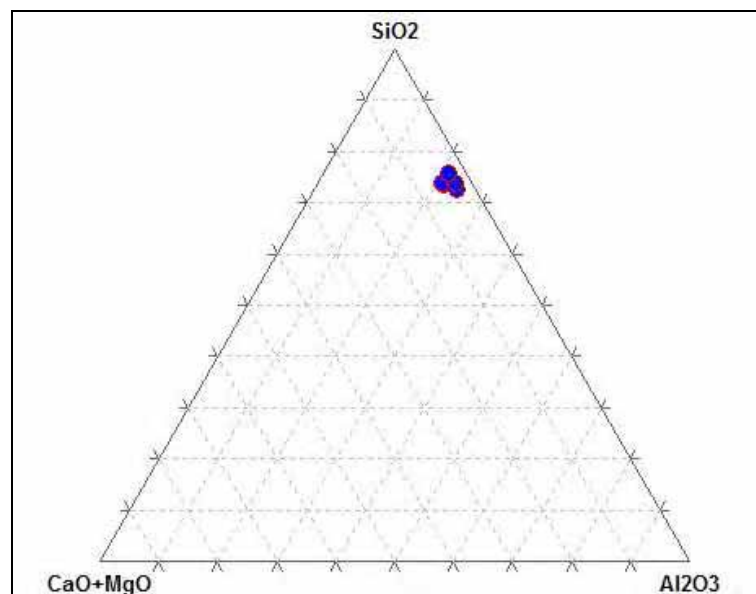


Figura 5.3.2.5: Diagramma ternario SiO_2 – $\text{CaO}+\text{MgO}$ - Al_2O_3 per gli impasti dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

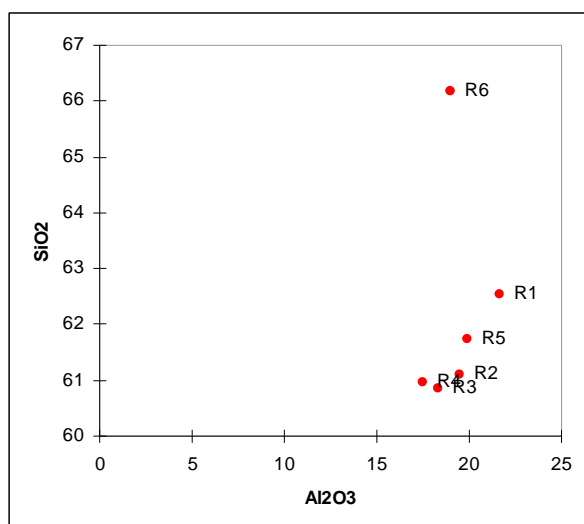


Figura 5.3.2.6: Grafico di dispersione Al_2O_3 - SiO_2 (wt%) per gli impasti dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

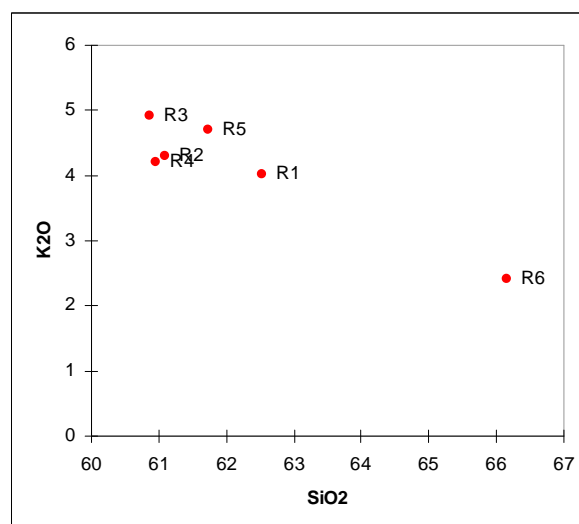


Figura 5.3.2.7: Grafico di dispersione SiO_2 - K_2O (wt%) per gli impasti dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

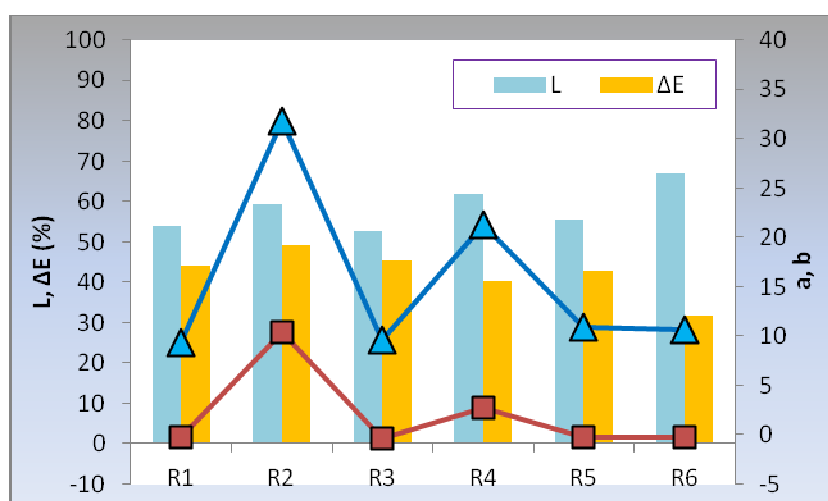


Figura 5.3.2.8: Valori delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ messi a confronto per i campioni analizzati provenienti da Lumbini (Nepal).

Gli strati di rivestimento neri presenti sui campioni R1 e R5 sono stati indagati mediante SEM-EDS al fine di stabilirne la composizione e determinare le eventuali differenze rispetto al corpo ceramico. I valori composizionali degli strati di vernice sono riportati in tabella 5.3.2.4, mentre il confronto tra le composizioni dell'impasto e della vernice nera è riportato in grafico nelle figure 5.3.2.9 e 5.3.2.10.

Tabella 5.3.2.4. Risultati della microanalisi EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0,1$ wt%) per la vernice nera presente su alcuni dei campioni provenienti da Lumbini (Nepal).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO _x tot	Totale
R1	0,2	1,7	22,7	59,8	0,7	4,0	1,2	1,1	0,0	8,5	100,0
R5	0,2	2,4	25,3	55,4	1,0	3,5	1,3	1,2	0,0	9,7	100,0

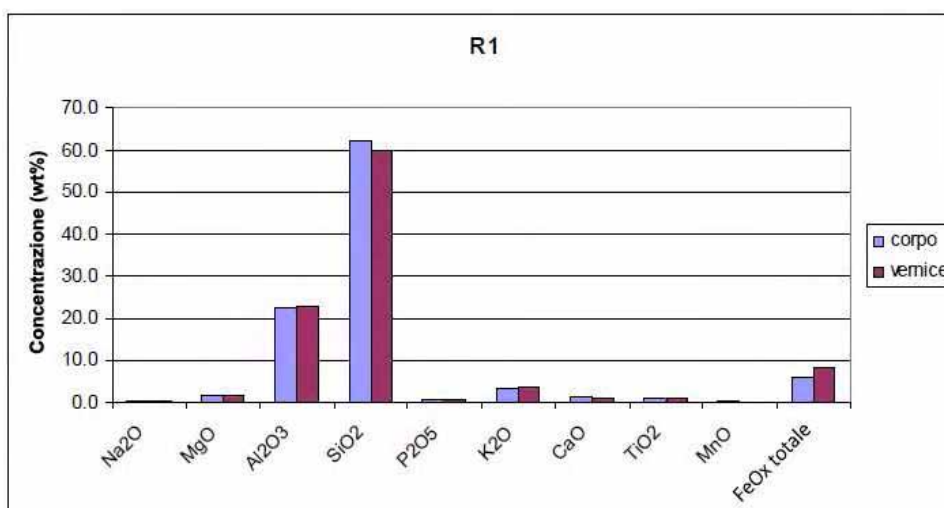


Figura 5.3.2.9: Confronto tra la composizione del corpo ceramico e della vernice nera del campione R1 proveniente da Lumbini (Nepal).

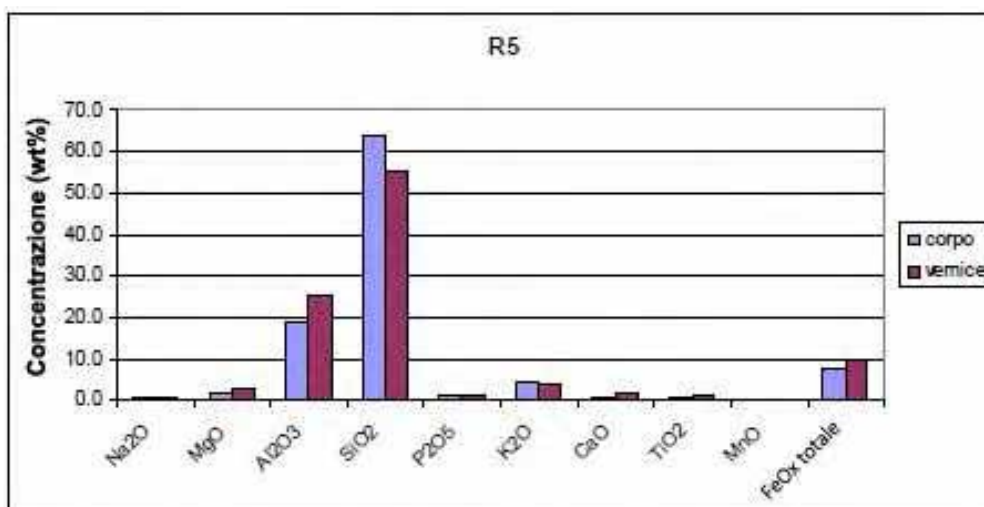


Figura 5.3.2.10: Confronto tra la composizione del corpo ceramico e della vernice nera del campione R5 proveniente da Lumbini (Nepal).

Come mostrano i grafici, le composizioni delle vernici nere differiscono molto poco da quelle dei rispettivi corpi ceramici, e in generale appaiono caratterizzate da un aumento del contenuto di ossidi di ferro, accompagnato da un leggero aumento degli ossidi di alluminio e da una piccola diminuzione del contenuto di ossido di silicio. Al contrario, la concentrazione degli ossidi di potassio non sembra cambiare in modo significativo. Ciò porta ad ipotizzare l'utilizzo di un'argilla simile a quella del corpo ceramico, molto depurata e arricchita in ossidi di ferro per la realizzazione delle patine di vernice nera di questa tipologia di ceramiche.

Note conclusive

Le indagini svolte su questa ristretta serie di campioni provenienti dal Nepal sono da considerarsi preliminari e tese a individuare i parametri di possibile riferimento per caratterizzare le diverse tipologie e produzioni. Pur nella limitatezza dell'indagine, è stato possibile mettere in evidenza alcune caratteristiche degli impasti che portano ad ipotizzare una composizione molto simile per le ceramiche a decorazione impressa più antiche e per quelle con rivestimento nero, caratteristiche della dinastia Maurya (325-285 a.C.).

Per quanto riguarda la stima delle possibili temperature di cottura, la presenza di una matrice otticamente attiva fa ipotizzare temperature inferiori agli 800°C, tuttavia, si ritiene necessario un approfondimento analitico su un numero più elevato e maggiormente rappresentativo di campioni, oltre all'uso di metodiche analitiche mirate, quali le analisi termiche.

I risultati conseguiti, in ogni caso, hanno confermato che la sequenza analitica scelta è idonea a fornire sia i dati conoscitivi minimi per la caratterizzazione degli impasti, sia a indirizzare le successive ricerche verso le metodologie analitiche più funzionali.

Bibliografia

- Amato, F. M. (2010). *Studio archeometrico di materiali ceramici Post-Medievali*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Ferrara.
- Balenzano, F., Dell'Anna, L., Di Pierro, M., (1977). Ricerche mineralogiche, chimiche e granulometriche su argille subappennine della Daunia (Puglia), in *Geologia applicata e Idrogeologia*, 21, 2, 33-55.
- Capelli C., Piazza M. (2006). Analisi minero-petrografiche su anfore Dressel 21-22 da Alcamo Marina, in D. Giorgetti, *Le fornaci romane di Alcamo. Rassegna ricerche e scavi 2003/2005*, Roma, Aracne, pp. 171-173.
- Caravale, A. e Toffoletti, I. (2008). *Anfore antiche*, Formello.
- Carratoni L., Di Santo Albertali V. A., (2015). Micro-Raman investigation of coloured glazes on majolica sherds from the Monk's Palace waste shaft in Capena (Rome), in *Journal of Applied and Laser Spectroscopy*, vol. 2, n. 1, pp. 21-29.
- Cartechini, L., Rosi, F., Miliani, C., D'Acapito, F., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2011). Modified Naples yellow in Renaissance majolica: study of Pb-Sb-Zn and Pb-Sb-Fe ternary pyroantimonates by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2500-2507.
- Cassano, S.M., Curci, A., Gratziu, C., Meucci, C., Muntoni, I. (1994). Programma di analisi tecnologiche delle ceramiche neolitiche del Tavoliere di Puglia. In Burragato, F., Grubessi, O., Lazzarini, L. (eds.). *1st European Workshop on Archaeological Ceramics*, Roma.
- Cassano, S. M., Gratziu, C., Marini, S., Meucci, C., Muntoni, I. M. (1995a), Analisi tecnologiche di impasti ceramici dal villaggio neolitico di Masseria Candelaro (FG). In *Scienze dell'Antichità - Storia, Archeologia, Antropologia*, 8-9, pp. 39-57.
- Cassano S. M., Laviano R., Muntoni I. M. (1995b). Pottery technology of Early Neolithic communities of Coppa Nevigata and Masseria Candelaro (Foggia province, southern Italy), in B. Fabbri, a cura di, *Fourth Euro ceramics vol 14: The ceramic cultural heritage, Faenza (RA), Italy*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, pp. 137-48.
- Chabanne, D., Bouquillon, A., Aucouturier, M., Dectot, X., & Padeletti, G. (2008). Physico-chemical analyses of Hispano-Moresque lustred ceramic: a precursor for Italian majolica?. *Applied Physics A*, 92(1), 11-18.
- Chiarantini, L., Gallo, F., Rimondi, V., Benvenuti, M., Costagliola, P., & Dini, A. (2014). Early Renaissance Production Recipes for Naples Yellow Pigment: A Mineralogical and Lead Isotope Study of Italian Majolica from Montelupo (Florence). *Archaeometry*, 57 (5), 879-896.
- Colomban, P. (2003). Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of non-crystalline solids*, 323(1), 180-187.

- Colomban, P. (2004b). Glasses, glazes and ceramics—recognition of the ancient technology from the Raman spectra, in Edwards, H. G., & Chalmers, J. M. (Eds.). *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, 192-206.
- Colomban, P. (2013, July). The Destructive/Non-Destructive Identification of Enamelled Pottery, Glass Artifacts and Associated Pigments—A Brief Overview. In *Arts* (Vol. 2, No. 3, pp. 77-110). Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Colomban, P., & Paulsen, O. (2005). Non-Destructive Determination of the Structure and Composition of Glazes by Raman Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2), 390-395.
- Colomban, P., Milande, V., & Le Bihan, L. (2004a). On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(7), 527-535.
- Colomban, P., Tournie, A., & Bellot-Gurlet, L. (2006). Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(8), 841-852.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., & Ribechini, E. (2003). The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy)*. *Archaeometry*, 45(4), 659-674.
- Coningham, R. A. E., Acharya, K. P., Strickland, K. M., Davis, C. E., Manuel, M. J., Simpson, I. A., ... & Sanderson, D. C. W. (2013). The earliest Buddhist shrine: excavating the birthplace of the Buddha, Lumbini (Nepal). *Antiquity*, 87(338), 1104-1123.
- Coningham, R., & Acharya, K. P. (2011). *Identifying, evaluating and interpreting the physical signature of Lumbini for presentation, management and long-term protection*. Report of the first season of field operations, UNESCO.
- Cuomo Di Caprio, N. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*. L'Erma di Bretschneider.
- De Bonis, A. (2011). *Caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica di argille campane quali materie prime per produzioni ceramiche d'interesse archeologico*. Università degli Studi di Catania in consorzio con Università degli studi di Napoli Federico II, Tesi di dottorato.
- De Bonis A., Cultrone G., Grifa C., Langella A., Morra V. (2014). Clays from the Bay of Naples (Italy): New insight on ancient and traditional ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 34(13), 3229-3244.
- De Ferri, L., Bersani, D., Lorenzi, A., Lottici, P. P., Vezzalini, G., & Simon, G. (2012). Structural and vibrational characterization of medieval like glass samples. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(4), 814-819.
- Dell'Aquila, C., Laviano, R., & Vurro, F. (2006). Chemical and mineralogical investigations of majolicas (16th–19th centuries) from Laterza, southern Italy. *Geological Society, London, Special Publications*, 257(1), 151-162.

- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications, pp. 100-107.
- Di Maio, G., Balassone, G., Ferrow, E., Barca, D., Mormone, A., Petti, C., & Mondillo, N. (2011). Mineralogical and geochemical characterization of the concotto artefacts from firing places of Longola protohistoric settlement (Naples). *Periodico di Mineralogia Vol. 80*, 3-December 2011, 351.
- Domínguez Arranz, A., Maestro Zaldívar, E., Paracuellos Massaro, P.A., Pérez Arantegui, J. (2006). La cerámica de barniz negro helenístico del yacimiento de La Vispesa (Huesca, España). Análisis de las pastas. In i Marimon, J. M. *Avances en Arqueometría 2005*. Lulu. com.
- Duma, G. (1972). Phosphate Content of Ancient Pots as Indication of Use, in *Current Anthropology*, 13, 1, pp. 127-130.
- Eramo, G., Laviano, R., Muntoni, I. M., & Volpe, G. (2004). Late Roman cooking pottery from the Tavoliere area (Southern Italy): raw materials and technological aspects. *Journal of Cultural Heritage*, 5(2), 157-165.
- Fabbri, B., Guarini, G., Arduino, E., Coghe, M. (1994). Significato del fosforo nei reperti ceramici di scavo, in Burrigato, F., Grubessi, O., Lazzarini, O., Editors, *Atti 1st European Workshop on Archaeological Ceramics*, Roma, pp. 183-192.
- Ferrer, P., Ruiz-Moreno, S., López-Gil, A., Chillón, M. C., & Sandalinas, C. (2012). New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the 16th and 17th centuries. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11), 1805-1810.
- Ferroni, A.M., & Meucci, C. (1995). I due relitti arabo-normanni di Marsala. In *Bollettino di archeologia Subacquea*, Anno II - III ; numeri 1 – 2, pp. 281-350.
- Florence, J. M., Glaze, F. W., & Black, M. H. (1953). Transmission of heat-infrared energy by some two-and three-component glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 50(4).
- Font, J., Salvadó, N., Butí, S., & Enrich, J. (2007). Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Analytica Chimica Acta*, 598(1), 119-127.
- Garrigós, J., Mommsen, H., & Tsolakidou, A. (2002). Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry*, 44(2), 187-198.
- Gliozzo, E., Kirkman, I. W., Pantos, E., & Turbanti, I. M. (2004). Black gloss pottery: production sites and technology in northern Etruria, Part II: gloss technology. *Archaeometry*, 46(2), 227-246.
- Gulmini, M., Scognamiglio, F., Roselli, G., & Vaggelli, G. (2015). Composition and microstructure of maiolica from the museum of ceramics in Ascoli Piceno (Italy): evidences by electron microscopy and microanalysis. *Applied Physics A*, 120(4), 1643-1652.
- Iezzi, M., (2011). Meccanismi di degrado di ceramiche archeologiche in ambiente subacqueo, Tesi di laurea.

- Iliopoulos, I., 2010. Le nuove analisi mineralogiche sulle anfore di Ischia e dei siti di confronto. In: Olcese, G. (Ed.), *Le anfore Greco Italiane di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Iñáñez, J. G., Madrid-Fernández, M., Molera, J., Speakman, R. J., & Pradell, T. (2013). Potters and pigments: preliminary technological assessment of pigment recipes of American majolica by synchrotron radiation micro-X-ray diffraction (Sr- μ XRD). *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 1408-1415.
- Izzo, F. C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., & Sgobbi, M. (2013). The study of pitch via gas chromatography-mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 40(1), 595-600.
- Lahlil, S., Cotte, M., Biron, I., Szlachetko, J., Menguy, N., & Susini, J. (2011). Synthesizing lead antimonate in ancient and modern opaque glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(5), 1040-1050.
- Laviano, R., & Muntoni, I. M. (2006). Provenance and technology of Apulian Neolithic pottery. *Geological Society, London, Special Publications*, 257(1), 49-62.
- Lettieri, M. (2015). Infrared spectroscopic characterization of residues on archaeological pottery through different spectra acquisition modes. *Vibrational Spectroscopy*, 76, 48-54.
- Maggetti, M., Neururer, C., & Rosen, J. (2009). Antimonate opaque glaze colours from the faience manufacture of Le Bois d'Épense (19th century, Northeastern France)*. *Archaeometry*, 51(5), 791-807.
- Mannoni, T., (1983). *Caratterizzazioni mineralogico-petrografiche e tecniche di alcune ceramiche del Tavoliere*, in S. Tiné (a cura di), *Passo di Corvo e la civiltà neolitica del Tavoliere*, Genova, pp. 94-97.
- Maritan, L., Angelini, I., Artioli, G., Mazzoli, C., Saracino, M. (2009). Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy), in *Journal of Cultural Heritage*, 10, pp. 144-151.
- Maritan, M., Mazzoli, C. (2004). Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial, in *Archaeometry*, 46,4, pp. 673-683.
- Mirti, P., & Davit, P. (2001). Technological characterization of Campanian pottery of type A, B and C and of regional products from ancient Calabria (southern Italy). *Archaeometry*, 43(1), 19-33.
- Mirti, P., Aceto, M., & Ancona, M. P. (1998). Campanian pottery from ancient Bruttium (Southern Italy): scientific analysis of local and imported products*. *Archaeometry*, 40(2), 311-329.
- Montana, G., 2010. La prima serie di analisi mineralogiche sulle anfore di Ischia. In: Olcese, G. (Ed.), *Le anfore Greco Italiane di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Montana, G., Tsantini, E., Randazzo, L., & Burgio, A. (2013). SEM-EDS analysis as a rapid tool for distinguishing Campanian A ware and Sicilian imitations. *Archaeometry*, 55(4), 591-608.

- Moore Valeri, A. (2013). Marbleized pottery in Tuscany (1550-1650), in *Medieval Ceramics*, vol. 32, pp. 10-28.
- Müller, N. S., Vekinis, G., Day, P. M., & Kilikoglou, V. (2015). The influence of microstructure and texture on the mechanical properties of rock tempered archaeological ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2), 831-843.
- Negretti, G. (2003). *Fondamenti di petrografia*. Mc Graw-Hill – Università “La Sapienza” di Roma, Roma.
- Olcese, G., 2010. *Le anfore greco italiche di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Padeletti, G., & Fermo, P. (2003). Italian Renaissance and Hispano-Moresque lustre-decorated majolicas: imitation cases of Hispano-Moresque style in central Italy. *Applied Physics A*, 77(1), 125-133.
- Papa, P. (2013). Inquadramento archeometrico della collezione delle ceramiche dello Yortan del Museo Nazionale Preistorico Etnografico “Luigi Pigorini”, tesi di laurea
- Pelosi, C., Agresti, G., Santamaria, U., and Mattei, E., (2010). Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis, in *IRUG9*, Buenos Aires, 3–6 March 2010, *e-Preservation Science*, 7, 108–115.
- Pereira, M., de Lacerda-Aroso, T., Gomes, M. J. M., Mata, A., Alves, L. C., & Colomban, P. (2009). Ancient Portuguese ceramic wall tiles (“azulejos”): characterization of the glaze and ceramic pigments. *Journal of Nano Research*, 8, 79-88.
- Piccolpasso, C. (1879). *I tre libri dell'arte del vasajo*. Forni.
- Pishch, I. V., & Rotman, T. I. (1989). Processes in forming silicate pigments. *Glass and Ceramics*, 46(5), 207-209.
- Pradell, T., Molina, G., Molera, J., Pla, J., & Labrador, A. (2013). The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations. *Applied Physics A*, 111(1), 121-127.
- Rosi, F., Manuali, V., Grygar, T., Bezdicka, P., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., ... & Miliani, C. (2011). Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 407-414.
- Rosi, F., Manuali, V., Miliani, C., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., Grygar, T., & Hradil, D. (2009). Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of Pb₂Sb₂O₇ doped with tin and zinc. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(1), 107-111.
- Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., & Garrigós, J. B. I. (2006). Analcime crystallization and compositional profiles—comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery*. *Archaeometry*, 48(2), 237-251.

- Smith, A. D., Pradell, T., Roque, J., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Dent, A. J., & Pantos, E. (2006). Color variations in 13th century hispanic lustre—An EXAFS study. *Journal of non-crystalline solids*, 352(50), 5353-5361.
- Tite, M. (2013). Italian maiolica. *The Old Potter's Almanack*, 17(2), 1-7.
- Vieira Ferreira, L. F., Casimiro, T. M., & Colomban, P. (2013b). Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 437-444.
- Vieira Ferreira, L. F., Ferreira Machado, I., Ferraria, A. M., Casimiro, T. M., & Colomban, P. (2013a). Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: A spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes. *Applied Surface Science*, 285, 144-152.
- Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., & Mellini, M. (2003). Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3), 199-210.
- Zucchiatti, A., Bouquillon, A., Katona, I., & d'Alessandro, A. (2006). The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance*. *Archaeometry*, 48(1), 131-152.

Capitolo 6

Discussione dei risultati

I risultati analitici illustrati nel capitolo precedente hanno dato la possibilità di fare delle considerazioni sia sulla composizione degli impasti ceramici e degli strati di finitura, sia sulla tecnologia di produzione dei medesimi. La discussione di questi stessi risultati sarà, quindi, orientata a definire la funzionalità e la affidabilità delle diverse metodiche per la soluzione delle singole problematiche che lo studio archeometrico delle ceramiche comporta.

6.1. Metodologie innovative per l'analisi dei rivestimenti policromi

Come specificato nei capitoli precedenti, parte del lavoro di ricerca è stato rivolto a un particolare campo di applicazione dell'archeometria della ceramica riguardante lo studio dei rivestimenti smaltati dipinti pertinenti alla classe delle maioliche. Questo caso di studio ha dato la possibilità di verificare la risposta delle tecniche analitiche strumentali principalmente applicate a questi scopi, quali XRF, SEM-EDS e spettroscopia micro-Raman, ma anche di testare e validare il metodo della riflettografia infrarossa in falso colore, nella sua applicazione per il riconoscimento dei pigmenti impiegati nelle decorazioni.

I risultati ottenuti per questo particolare ambito della ricerca sono discussi di seguito, al fine di evidenziare i vantaggi ma anche le limitazioni connesse con l'impiego delle singole tecniche analitiche.

6.1.1. Indagini di riflettografia infrarossa in falso colore

Le tecniche di diagnostica fotografica sono state applicate in via del tutto sperimentale in due distinti casi di studio, mettendone in evidenza sia i limiti sia i vantaggi. In particolare, la tecnica della fotografia in riflettanza ultravioletta rivolta a evidenziare la presenza di sostanze organiche superficiali verrà trattata nel paragrafo 6.6, mentre in questo paragrafo saranno discussi i risultati conseguiti con l'impiego della riflettografia infrarossa in falso colore.

Come già detto precedentemente, questa è una tecnica diagnostica molto utilizzata nell'ambito dello studio dei materiali pittorici tradizionali ma la cui applicazione è pressoché nulla nel caso dei materiali ceramici, se si esclude un primo tentativo proposto da Alexopoulou *et alii* (2010). Sulla scorta dei dati di Alexopoulou e di alcune prove sperimentali eseguite in laboratorio, si è scelto di applicare questa specifica tecnica allo studio delle decorazioni policrome di maioliche rinascimentali reperte in località Leprignano (Capena) e riferibili a un vasto *corpus* di materiali presenti nel locale museo e ancora non studiati.

L'elaborazione delle immagini IR con la tecnica dell'*imaging* in falso colore ha permesso di confrontare le informazioni ottenute con le differenti risposte connesse alla composizione chimica dei pigmenti impiegati, preventivamente determinata attraverso tecniche analitiche tradizionali (XRF, Raman, SEM-EDS) al fine di potere definire una palette IRFC (Infrarosso Falso Colore) di riferimento per ogni colore della decorazione.

In effetti, questa tecnica di diagnostica fotografica non distruttiva è apparsa estremamente efficace per determinare le composizioni delle diverse campiture della decorazione. Ad ogni pigmento impiegato nella decorazione delle maioliche è stato

infatti possibile associare un falso colore caratteristico, rendendo possibile una facile identificazione dei costituenti delle decorazioni, nonché la distinzione tra tonalità simili ottenute in maniera differente.

Prendendo in considerazione la risposta delle tecniche analitiche tradizionali, l'uso della fluorescenza a raggi X portatile permette di identificare i componenti principali dello smalto, evidenziando la presenza di piombo in qualità di fondente e di stagno come opacizzante, nonché di definire gli elementi cromofori principali per ogni decorazione dipinta. In particolare, si osserva che le tonalità bianche degli smalti stanniferi e piombici non presentano caratteristiche peculiari all'infrarosso, al contrario dei cromofori che danno risposte differenti e significative.

A questo proposito, si prendano in considerazione le risposte registrate per gli azzurri a base di rame e per tonalità simili ottenute invece con il ricorso a un pigmento a base di ossido di cobalto molto diluito: queste decorazioni presentano rispettivamente un falso colore blu e porpora chiaro, che permettono di evidenziare l'utilizzo di pigmenti a base di cromofori differenti.

Un'altra differenza significativa è stata riscontrata per i verdi a base di rame e per quello a base di cobalto e antimonio. In questo caso, infatti, l'immagine in falso colore ha subito messo in evidenza una anomalia nella composizione della campitura verde in studio, che presentava un falso colore di tonalità rosata, del tutto differente dalle altre campiture verdi analizzate, che invece mostrano un falso colore blu. Questo caso particolare dimostra, quindi, come questa tecnica possa costituire un valido ausilio anche nella evidenziazione di situazioni particolari che meritano un ulteriore approfondimento per mezzo di tecniche analitiche tradizionali più specifiche.

In alcuni casi, la tecnica ha mostrato inoltre di poter risolvere anche la miscela di due diversi pigmenti, come per alcune colorazioni blu scuro, che le analisi strumentali hanno mostrato essere caratterizzate dalla presenza di zafferano aggiunta di ossidi di

manganese: in questi casi, infatti, il falso colore rosso-porpora, caratteristico del pigmento a base di cobalto, si presenta di tonalità più scura, tendente al violaceo.

Degna di nota, inoltre, è la capacità della riflettografia infrarossa in falso colore di evidenziare facilmente la presenza di pigmenti a base di cobalto, a differenza di alcune tecniche analitiche strumentali. Infatti, durante l'analisi delle maioliche questo elemento, presente generalmente in concentrazioni molto basse all'interno degli strati pittorici, è stato molto spesso difficilmente individuato per mezzo della microanalisi SEM-EDS, e analogamente è risultato per lo più "trasparente" all'analisi di spettroscopia micro-Raman, in quanto disperso nello strato vetroso, eccezione fatta per i casi in cui si è evidenziata la formazione di olivina di cobalto.

Si deve tuttavia sottolineare che la spettroscopia micro-Raman, pur non essendo in grado di evidenziare i segnali connessi con pigmenti quali i verdi a base di rame, i blu a base di cobalto e i bruni di manganese, giacché questi pigmenti ceramici dissolvono nello strato vetroso conferendo una colorazione omogenea allo smalto, ha comunque permesso di ricavare dall'analisi di questi stessi strati colorati informazioni sufficienti a caratterizzarli. Come detto in precedenza, questi strati generalmente presentano soltanto i picchi relativi alla struttura vetrosa, intorno ai 500 e 1000 cm^{-1} : tuttavia, anche da questi picchi è stato possibile ricavare informazioni attraverso il calcolo dell'indice di polimerizzazione (I_p) proposto da Colomban *et alii* (2006, 2003). In questo modo, si è arrivati a definire la natura degli strati vetrosi, caratterizzati dalla presenza di piombo in qualità di fondente, e ipotizzarne le temperature di cottura.

Di conseguenza, l'analisi micro-Raman appare di importanza fondamentale nello studio approfondito degli strati dipinti delle maioliche, specialmente se in abbinamento a tecniche elementali come la microanalisi EDS o la fluorescenza a raggi X, in grado di fornire informazioni circa la variabilità composizionale dei pigmenti impiegati, nonché di evidenziare componenti particolari, come nel caso della

determinazione dell'eventuale presenza di arsenico, presente sotto forma di arsenati nelle campiture blu.

A questo proposito, va sottolineato come la rilevazione dell'arsenico possa essere considerata un parametro determinante per la datazione della ceramica, essendo presente soltanto in manufatti databili a partire dal 1520 (Zucchiatti *et al.*, 2006), come conseguenza di un mutamento nelle modalità di preparazione del pigmento. Tale peculiarità è stata riscontrata anche nelle maioliche in studio provenienti dal butto dell'antico borgo di Leprignano (Capena), nelle quali l'arsenico è stato evidenziato solo nei frammenti databili dopo il primo quarto del XVI secolo, confermando le datazioni delle ceramiche ottenute per via tipologica.

Elaborando i dati analitici, è stato inoltre possibile effettuare ulteriori considerazioni circa la tecnologia di preparazione dei pigmenti a base di cobalto osservando la distribuzione dei campioni nel grafico di dispersione Ni/Co per i blu contenenti arsenico e per quelli in cui questo elemento è assente, o comunque inferiore al limite di rilevabilità della tecnica impiegata. Osservando la figura 6.1 si nota, infatti, come si evidenzino due *cluster* distinti, aventi una correlazione leggermente differente, per i campioni contenenti arsenico e per quelli in cui questo elemento è assente. E' stato possibile osservare, inoltre, una generale riduzione del contenuto di nichel rispetto a quello di cobalto per i campioni contenenti arsenico: ciò, come suggerito da Zucchiatti *et alii* (2006), potrebbe essere spiegabile con una migliore cernita dei minerali di cobalto utilizzati per la produzione del pigmento, a ulteriore conferma di una modificazione nei processi produttivi impiegati a questo scopo.

Per quanto riguarda la presenza di arsenico e nichel, questi due elementi non sembrerebbero influenzare il falso colore rosso porpora osservato nelle decorazioni ottenute con l'utilizzo della zafferano; al contrario, la formazione di olivina di cobalto, identificata mediante la spettroscopia micro-Raman, essendo il risultato di fenomeni di supersaturazione, appare collegata all'esibizione di un falso colore più intenso.

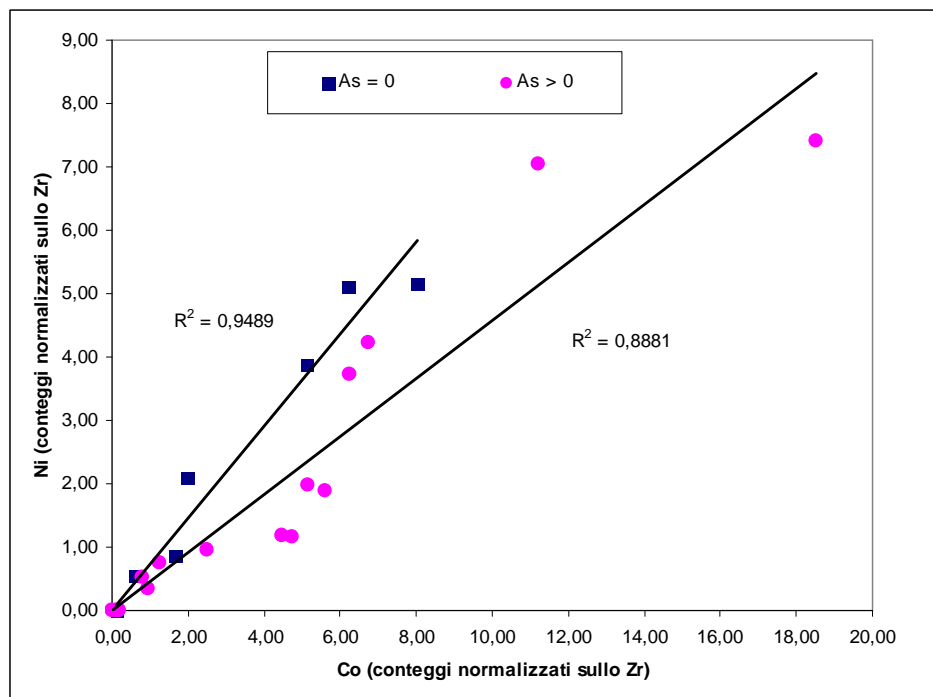


Figura 6.1. Grafico di dispersione Co-Ni in cui si evidenziano differenti correlazioni per i campioni di maiolica provenienti da Capena (RM) sicuramente datati e aventi rispettivamente $As = 0$ o $As > 0$.

Per quanto concerne il comportamento in falso colore delle campiture di colore giallo e arancio, è stata registrata una risposta variabile che sembra influenzata principalmente da una differenza nel contenuto di ferro delle decorazioni con una tonalità di colore più intensa legata alla diversa struttura chimica del cromoforo.

In riferimento alle differenze composizionali dei pigmenti impiegati per le decorazioni gialle e arancio, maggiori informazioni sono state ottenute mediante l'applicazione dell'analisi di spettroscopia micro-Raman. Questa tecnica ha infatti consentito di sottolineare le differenze strutturali degli antimonati utilizzati nelle campiture gialle e arancioni, evidenziando la presenza di composti binari e ternari, in cui si registra l'inserimento di un terzo catione nella struttura del piroclore caratteristica dell'antimoniato di piombo binario. La natura del terzo catione è stata in seguito indagata ulteriormente attraverso la microanalisi EDS, mediante la quale si è accertata la composizione di singoli grani di cromoforo evidenziando l'assenza di zinco e stagno, ritenuti tra i possibili sostituenti dell'antimonio, e la presenza del

ferro, associato in piccole quantità a piombo e antimonio, come mostrato nella figura 6.2.

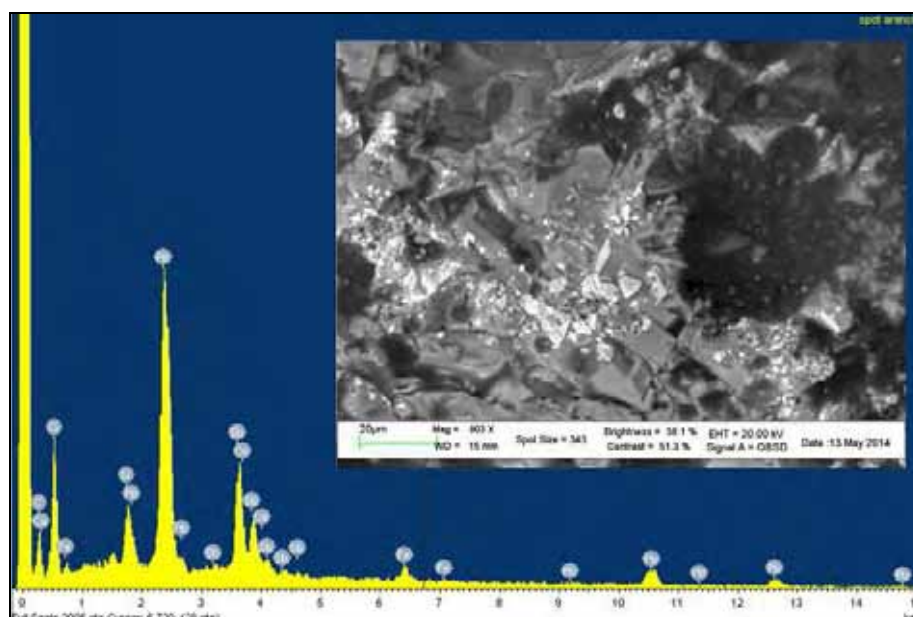


Figura 6.2. Spettro EDS dei grani di pigmento arancio del campione CAP25 proveniente da Capena (RM), dove è possibile notare i picchi di Sb, Pb e Fe. I grani sono ben distinti dalla matrice vetrosa come visibile nell'immagine SEM in elettroni retrodiffusi.

Questi dati portano alla identificazione delle due varietà di antimoniato di piombo e alla possibilità di accertarne la natura mediante la tecnica IRFC: l'antimoniato binario, infatti, è generalmente trasparente all'IR o presenta una colorazione giallo pallido molto chiara. Al contrario, l'antimoniato ternario, che può presentare una sostituzione dell'antimonio con il ferro variabile¹ (Chiarantini *et al.*, 2014; Cartechini *et al.*, 2011; Viti *et al.*, 2003), mostra un colore IRFC giallo, che diventa più scuro e intenso nelle decorazioni arancioni, contenenti un maggiore quantitativo di ferro, probabilmente aggiunto anche sotto forma di ossidi, come evidenziato nel campione CAP 13 (cfr. paragrafo 5.1).

Attraverso l'integrazione dei dati analitici, è stato così possibile mettere in relazione le risposte registrate mediante la tecnica dell'infrarosso in falso colore con i pigmenti

¹ In particolare, Viti *et alii* (2003) riscontrano una composizione variabile tra $(\text{Pb}_{2.57} \text{Sb}_{1.85} \text{Fe}_{0.58})_{\Sigma=5} \text{O}_8$ e $(\text{Pb}_{1.92} \text{Sb}_{2.59} \text{Fe}_{0.49})_{\Sigma=5} \text{O}_8$, mentre Chiarantini *et alii* (2014) rilevano composizioni variabili tra $\text{Pb}_{1.91}(\text{Fe}_{0.35}\text{Sb}_{1.74})\text{O}_{6.82}$ e $\text{Pb}_{1.78}(\text{Fe}_{0.51} \text{Sb}_{1.71})\text{O}_{6.74}$.

responsabili della colorazione. Inoltre, durante la ricerca è stato anche verificato come la risposta ottenuta da questa tecnica non sia influenzata dalla eventuale presenza dei sottili strati di vetrina, anche detti coperta, che possono spesso essere presenti sopra la decorazione dipinta. A questo proposito, va sottolineato il contributo delle analisi di microscopia ottica, in particolare della petrografia e della stratigrafia, alla caratterizzazione dei rivestimenti di natura vetrosa. Tali tecniche, infatti, oltre a permettere di evidenziare dettagli importanti quali la presenza in alcuni campioni di una vetrina al di sopra delle decorazioni, hanno anche consentito di osservare la struttura e lo spessore degli strati superficiali di rivestimento delle maioliche, nonché di identificare residui di sabbia all'interno della matrice vetrosa.

In conclusione, integrando le informazioni ottenute attraverso la riflettografia in falso colore e i risultati delle tecniche analitiche tradizionali, è stato così possibile definire una palette di riferimento per le colorazioni indagate. La tabella 6.1 fornisce una visione d'insieme dei risultati ottenuti, comparando gli elementi principali responsabili della colorazione degli strati dipinti e i pigmenti impiegati, con il rispettivo falso colore, mentre una tavola riassuntiva per alcuni dei campioni sottoposti ad indagine è mostrata in figura 6.3.

Tabella 6.1. Elementi cromofori principali, pigmenti impiegati e rispettivo falso colore delle decorazioni dipinte.

Colore visibile	Elementi principali	Pigmenti	Falso colore
Blu	Co	Zaffera	Rosso-porpora
Giallo	Pb, Sb	Antimoniato di piombo	Trasparente -Giallo pallido
Giallo e Arancio	Pb, Sb, Fe	Antimoniato di piombo ternario (eventualmente più ossidi di ferro)	Giallo chiaro – giallo scuro intenso
Azzurro/turchese e Verde	Cu	Ramina	Blu chiaro – blu scuro
Verde Oliva	Sb, Co	Pigmento a base di antimonio, zaffera	Rosa
Viola, bruno e nero	Mn	Ossido di manganese	Marrone - nero



Figura 6.3. Tavola di confronto tra immagini in luce visibile e IRFC per alcuni dei campioni di maiolica indagati provenienti da Capena (RM).

L'analisi dei rivestimenti dipinti delle maioliche si configura quindi come una procedura complessa, in cui molti dati sono ricavabili dalle più comuni tecniche analitiche strumentali, ma dove appare fondamentale l'integrazione delle informazioni ricavabili da ciascuna di esse al fine ottenere una caratterizzazione completa dei materiali. In questa ottica, la riflettografia infrarossa in falso colore nella sua applicazione a questa particolare tipologia di materiali può esser considerata un valido ausilio in grado di fornire rapidamente informazioni di massima circa la

possibile composizione degli strati dipinti, anche in vista di operare una scelta tra i campioni da sottoporre ad indagini più approfondite.

In conclusione, quindi, sebbene certamente la fotografia infrarossa in falsi colori non possa sostituire le tecniche tradizionali impiegate per la determinazione della composizione delle decorazioni ceramiche, tuttavia essa può essere considerata una tecnica preliminare estremamente versatile, veloce ed economica per la caratterizzazione dei materiali ceramici dipinti, oltre a configurarsi come un valido ausilio nello studio di oggetti integri e musealizzati.

6.2. Determinazione delle caratteristiche composizionali e tecnologiche dell'impasto ceramico

Lo studio degli impasti ceramici è da considerarsi fondamentale al fine di caratterizzare e classificare i reperti oggetto di uno studio. Una prima caratterizzazione dell'impasto ceramico è stata effettuata osservandone le caratteristiche macroscopiche. Ciò ha permesso di identificare particolari caratteristiche dei singoli campioni, quali la disomogeneità nel colore del corpo ceramico, come il cosiddetto “cuore nero” della ceramica, le eventuali impronte di materiale organico aggiunto all'argilla per modificarne la plasticità (fig. 6.4) o segni superficiali di lavorazione, quale la lisciatura a stecca (fig. 6.5).

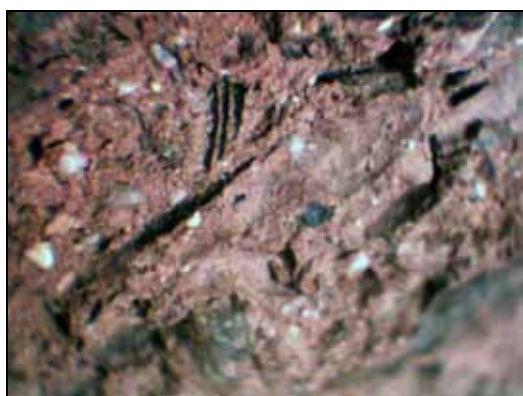


Figura 6.4. Foto macro dell'impasto del campione CFS4 da Capo Ferrato (CA): si notano impronte di materiale vegetale (12x).



Figura 6.5. Foto macro della superficie del campione di ceramica copta ESH5 da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto): si notano segni di lavorazione compatibili con una lisciatura a stecca (12x).

Una caratterizzazione maggiormente approfondita degli impasti è stata ottenuta attraverso l'analisi petrografica in sezione sottile. Questa metodologia di indagine, accoppiata anche con i moderni metodi di analisi di immagine, ha permesso, infatti, di definire le caratteristiche dell'impasto in termini di matrice, inclusi e porosità.

Le osservazioni sulla matrice sono state condotte generalmente a ingrandimenti elevati ($\times 400 \div \times 500$) in maniera tale da poterne distinguere le componenti. Per quanto riguarda l'aspetto generale, è stato possibile differenziare matrici isotrope, indice di temperature di cottura elevate, da matrici otticamente attive. Tra queste ultime, in particolare, l'abbondante presenza di miche e minerali quali quarzo e feldspati segnala la presenza di argille non calcaree (fig. 6.6), mentre quella di calcite microcristallina indica la presenza di argille calcaree (fig. 6.7).

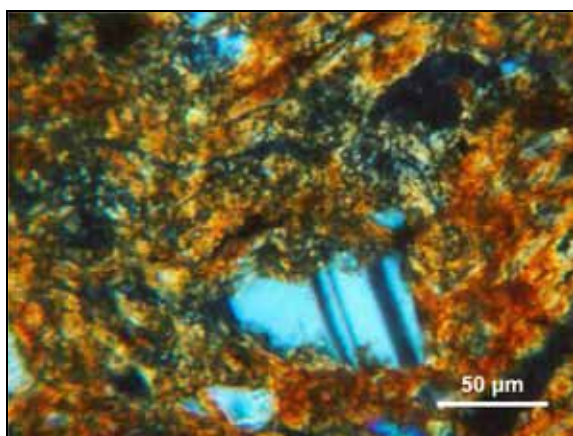


Figura 6.6. Campione CFS10 dall'insediamento megalitico di Capo Ferrato (CA). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 400x: si nota la matrice otticamente attiva prevalentemente composta da miche.

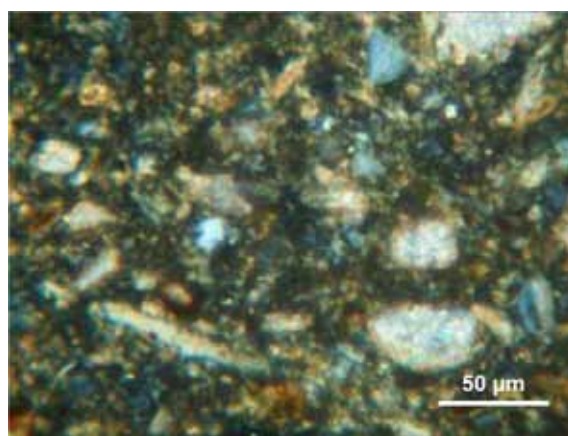


Figura 6.7. Campione dall'insediamento preistorico di Masseria Candelaro (FG). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 400x: si nota la matrice otticamente attiva contenente calcite microcristallina.

La presenza di matrici altamente attive dal punto di vista ottico è stata riscontrata maggiormente nei campioni di epoca preistorica e protostorica, indipendentemente dalla loro collocazione geografica, ma sempre in funzione della tipologia del manufatto. Ovviamente ciò può essere spiegato tenendo in considerazione la limitata capacità tecnologica posseduta dai ceramisti in questi particolari periodi storici, legata soprattutto alle caratteristiche dei forni impiegati e alle condizioni di cottura, che influenzavano la possibilità di raggiungere alte temperature. Per questi periodi,

infatti, sono molto scarsi i ritrovamenti archeologici di strutture legate alla cottura della ceramica, essendo questa ottenuta attraverso fornaci a cielo aperto o fornaci temporanee a fosse in cui avveniva la cosiddetta cottura in buca (Cuomo di Caprio, 2007). In alcuni rari casi, nell'impasto è stata riscontrata la presenza di due differenti argille non ben mescolate tra loro, come verificato nel campione (fig. 6.8) proveniente dall'insediamento protostorico di Poggiomarino (NA).

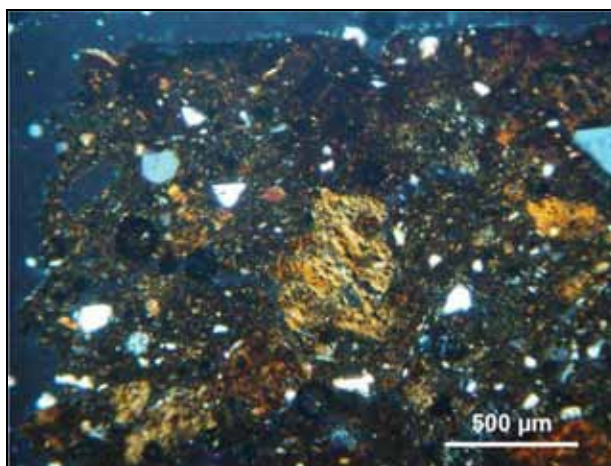


Figura 6.8. Campione PML1 dall'insediamento protostorico di Poggiomarino (NA). Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

L'eterogeneità della matrice è stata riscontrata anche in altri campioni, come ad esempio per l'uso di argille variegate (fig. 6.9), oppure per la deposizione di calcite secondaria ad opera delle acque circolanti nel terreno di giacitura (fig. 6.10).

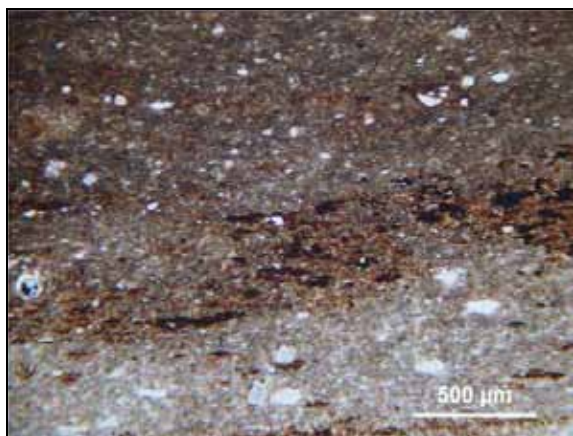


Figura 6.9. Campione R1 proveniente da Lumbini (Nepal) con argilla variegata con ossidi di ferro. Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x.

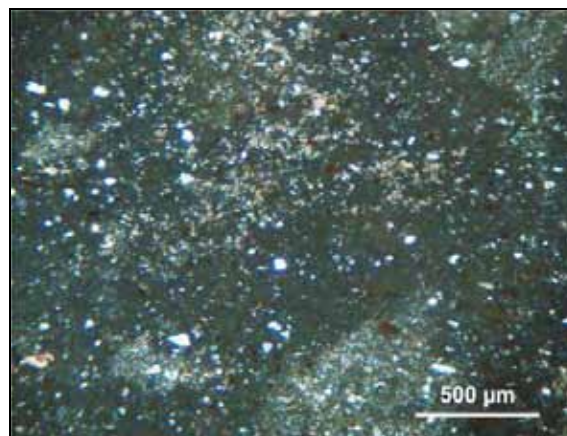


Figura 6.10. Campione CAP17 da Capena (RM) con deposizione di calcite secondaria. Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

Per quanto riguarda invece le matrici otticamente isotrope, esse si riscontrano soltanto raramente tra i campioni preistorici, come ad esempio nelle ceramiche figuline provenienti da Masseria Candelaro, mentre cominciano ad apparire con maggiore frequenza nelle produzioni più raffinate di epoca classica, come ad esempio le ceramiche a vernice nera. In epoca storica infatti vengono fatte numerose innovazioni tecnologiche nella costruzione dei forni, che permettono di raggiungere temperature elevate.

Per quanto riguarda gli inclusi all'interno del corpo ceramico, in base alle loro dimensioni sono state distinte ceramiche a granulometria molto fine (62,5 – 125 μm), fine (125 – 250 μm), media (250 – 500 μm), grossolana (0,5 – 1,0 mm) e molto grossolana (1 – 2 mm)², anche con variabili intermedie (fig. 6.11). Le ceramiche a granulometria più grossolana si collocano prevalentemente in epoca preistorica, come è stato riscontrato per le ceramiche del complesso

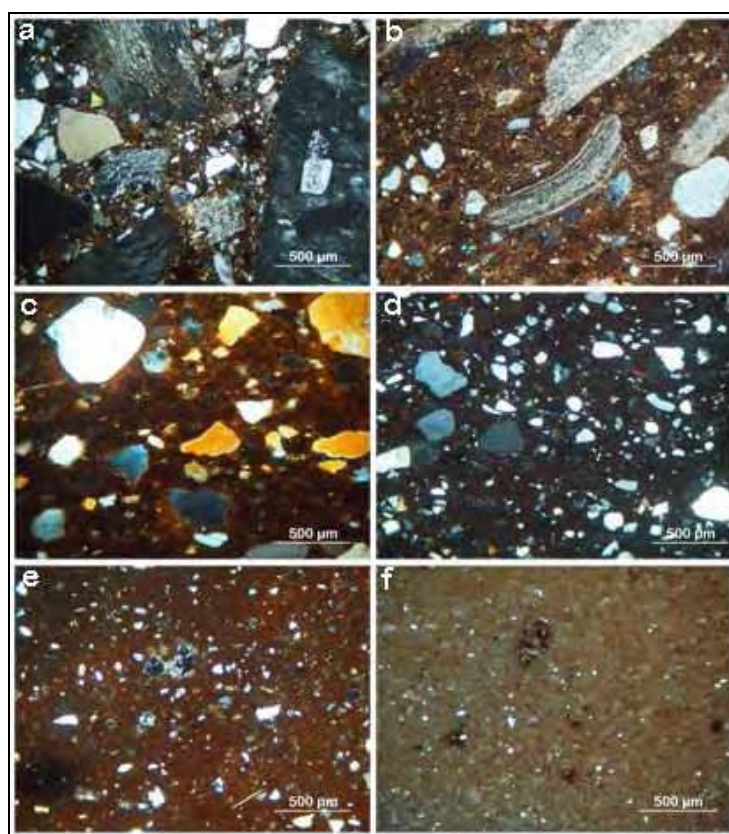


Figura 6.11. Campioni a differente granulometria in sezione sottile. Osservazioni a polarizzatori incrociati – 40x. a) CFS1 da Capo Ferrato (CA): molto grossolana; b) MCO212 da Masseria Candelaro (FG): grossolana; c) AN103 dal relitto arabo-normanno B di Marsala: medio grossolana; d) MNJ15 da Monte Nebo (Giordania): media; e) CAP42 da Capena (RM): fine; f) CAP15 da Capena (RM): molto fine.

megalitico di Nuraghe Scalas (CA) e di Masseria Candelaro (FG). In questo periodo, infatti, durante la lavorazione non avvenivano processi spinti di depurazione

² Le classi dimensionali utilizzate e la nomenclatura riprendono la classificazione proposta da Wentworth (1922) per le sabbie, molto utilizzata in sedimentologia.

dell'argilla, che spesso era anche addizionata di frammenti di roccia o sabbie grossolane, utilizzati in qualità di smagrante.

E' proprio in questa tipologia di ceramica che è stata riscontrata una maggior variabilità nella natura degli inclusi, comprendenti frammenti di rocce intrusive ignee, frammenti di rocce metamorfiche, frammenti di roccia calcarea e conchiglie di molluschi bivalve (fig. 6.12). E' degno di nota, che oltre ai bivalve, nel corso delle analisi petrografiche eseguite sui campioni in studio, sono stati rilevati numerosi fossili microscopici, tra cui globigerine e rotalie (fig. 6.13).

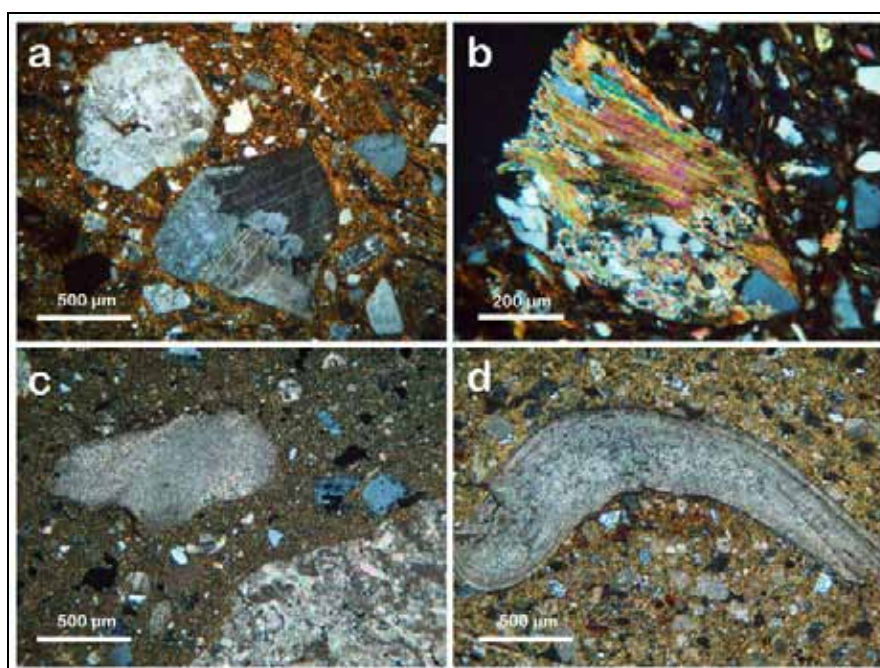


Figura 6.12. Esempi di inclusi rilevati attraverso l'analisi petrografica in sezione sottile nelle ceramiche preistoriche. a) CFS3 da Capo Ferrato, polarizzatori incrociati - 40x: frammento di roccia intrusiva ignea; b) CFS7 da Capo Ferrato, polarizzatori incrociati - 100x: frammento di roccia metamorfica; c) MCO242 da Masseria Candelaro (FG), polarizzatori incrociati - 40x: frammenti di roccia calcarea; d) MCO173 da Masseria Candelaro (FG), polarizzatori incrociati - 40x: bivalve.

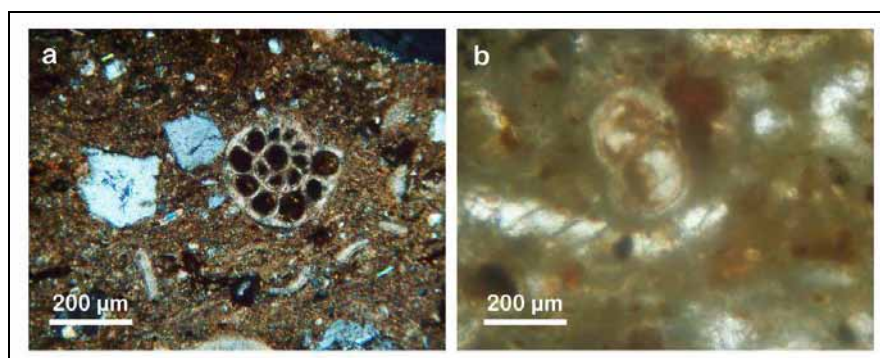


Figura 6.13. Esempi di microfossili rilevati durante l'analisi petrografica in sezione sottile. a) MCO162 da Masseria Candelaro (FG), osservazione a polarizzatori incrociati - 100x: Rotalia; b) CAP2 da Capena (RM), osservazione al solo polarizzatore - 100x: Globigerina.

Al contrario delle ceramiche grossolane, quelle a granulometria fine testimoniano in genere un processo di depurazione dell'argilla giacché presentano inclusi di piccole dimensioni, e rappresentano classi ceramiche più raffinate, come ad esempio la ceramica a vernice nera e la maiolica.

Un parametro molto importante nella definizione delle caratteristiche di un impasto ceramico è costituito dall'abbondanza percentuale degli inclusi. Nonostante solitamente si faccia riferimento a tavole comparative³, nei casi in esame la percentuale di inclusi è stata determinata mediante analisi di immagine con il software *ImageJ*, calcolando la percentuale di area occupata dagli inclusi all'interno della sezione sottile. L'analisi di immagine è stata fatta, inoltre, utilizzando i software *ImageJ* e *JMicroVision*, per eseguire l'analisi granulometrica degli smagranti e, più in generale, quella della frazione clastica presente nell'impasto. La metodologia tradizionale, infatti, è difficilmente applicabile al caso della ceramica, poiché prevede la totale frammentazione di una quantità di materiale sufficiente per essere quartata e successivamente vagliata con una serie di setacci a maglia gradualmente più fine, in modo da potere stimare la percentuale di materiale trattenuto e/o passante attraverso le maglie. Ciò, ovviamente, è difficilmente attuabile per i materiali ceramici antichi, dai quali è impossibile prelevare quantità di materiale sufficiente al completamento dell'analisi granulometrica tradizionale. Attraverso l'elaborazione delle immagini acquisite durante l'analisi petrografica è stato invece possibile definire delle curve granulometriche, nonché ricavare la distribuzione delle frequenze delle dimensioni degli inclusi.

Per quanto riguarda le procedure segnalate in bibliografia, già Middleton *et alii* (1985) prendevano in considerazione le problematiche legate all'analisi granulometrica mediante elaborazione di immagini derivanti da petrografia ottica. In particolare, si proponeva di prendere in considerazione il cosiddetto " D_{circle} ", cioè il diame-

³ Per tavole di comparazione dell'abbondanza degli inclusi si veda Matthew *et alii* (1991).

tro di un cerchio avente la medesima area della particella in esame, cioè un valore più preciso rispetto al diametro massimo. In tempi più recenti, l'applicazione dell'analisi di immagine allo studio della granulometria delle ceramiche trova una maggiore diffusione, complice anche lo sviluppo di nuovi software e la maggior velocità di questo tipo di procedura rispetto alle tradizionali operazioni di conta e misurazione dei grani al microscopio. I software utilizzati sono molteplici, ma generalmente si predilige l'utilizzo di *freeware*, primo fra tutti *ImageJ*. Tra i parametri maggiormente utilizzati forniti da questo software, si annovera il diametro di Feret⁴, definito come la distanza tra le due parallele tangenti al perimetro dell'area proiettata dalla particella; per l'elaborazione dei dati, essendo possibili idealmente infiniti valori, di solito si utilizza il valore medio. Nel nostro caso, oltre al software *ImageJ*, che assicura una procedura molto semplice per la selezione dei grani attraverso la funzione *Threshold* che si avvale della creazione di immagini binarie in bianco e nero, per l'elaborazione delle immagini e la misurazione delle particelle è stato utilizzato il software *JMicroVision* (Roduit, 2012). Quest'ultimo software, permette di selezionare numerose opzioni, tra cui la dimensione minima delle particelle (determinata dalla risoluzione del vetrino micrometrico di calibrazione) o l'esclusione di particelle ai margini dell'immagine. Il software permette, inoltre, di determinare numerosi parametri, tra cui area, perimetro, lunghezza lungo la direzione di orientamento della particella, larghezza lungo la medesima direzione, eccentricità, diametro circolare equivalente, elongazione, rettangolarità, ecc. I risultati ottenibili con tale metodologia sono mostrati nella figura 6.14. Con i dati ottenuti dall'analisi d'immagine delle particelle è stato possibile elaborare due diverse tipologie di grafico: una curva granulometrica "virtuale" e una distribuzione delle dimensioni dei grani.

⁴ A titolo di esempio si vedano Dal Sasso *et alii* (2014) e Eramo *et alii*, (2014).

Data Viewer

Data: Object Extraction ☐ Select graphic Mode: Graphics

	Area	Perimeter	Barycenter x	Barycenter y	Orientation	Length	Width	Eccentricity	Compactness	Equivalent ...	Elongation	Ellipticity	Rectangula...	Solidity	Convexity
1	7.844,061	513,718	503,862	281,945	9,109	131,146	102,893	1,685	0,374	99,937	0,785	0,351	0,72	0,841	0,701
2	277,287	74,833	833,429	303,665	128,351	31,999	11,232	9,351	0,622	18,79	0,351	0,018	0,296	0,928	0,977
3	15.731,205	888,673	906,923	181,425	148,832	241,09	116,265	4,378	0,25	141,526	0,482	0,399	0,782	0,778	0,656
4	27.089,625	733,412	1.209,748	126,296	96,943	229,898	178,416	1,968	0,633	185,719	0,776	0,189	0,514	0,924	0,877
5	1.347,241	156,414	1.491,517	267,771	133,646	46,19	39,898	1,487	0,692	41,417	0,864	0,074	0,368	0,922	0,881
6	501,774	100,429	1.487,183	300,464	171,893	37,508	21,171	3,32	0,625	25,276	0,564	0,243	0,583	0,903	0,9
7	277,611	63,794	1.756,329	292,144	29,291	19,649	19,468	1,239	0,857	18,801	0,991	0,082	0,378	0,915	0,976
8	12.689,465	611,55	1.778,348	41,243	176,664	201,707	121,067	2,065	0,426	127,109	0,6	0,511	0,924	0,85	0,847
9	1.669,556	180,113	288,049	382,779	127,629	63,193	39,583	3,534	0,647	46,106	0,626	0,177	0,498	0,898	0,903
10	12.332,814	545,01	577,437	552,881	169,004	146,502	118,654	1,714	0,522	125,31	0,81	0,107	0,409	0,915	0,782
11	9.989,799	712,146	546,613	642,03	146,376	222,867	84,364	13,458	0,248	112,78	0,379	0,478	0,882	0,718	0,725
12	14.929,144	535,492	794,948	391,36	4,939	183,084	123,117	2,213	0,654	137,871	0,672	0,186	0,51	0,95	0,894
13	2.488,785	299,47	1.347,907	599,612	142,111	95,893	43,575	8,662	0,349	56,292	0,454	0,319	0,679	0,718	0,798
14	767,4	102,998	1.552,865	582,633	7,795	35,656	26,402	1,896	0,909	31,258	0,74	-0,037	0,227	0,962	0,98
15	9.901,689	676,485	1.509,555	644,812	119,566	196,193	80,316	7,717	0,272	112,282	0,409	0,25	0,591	0,809	0,699
16	70.282,007	1.268,933	2.137,634	534,879	156,539	391,927	304,747	1,799	0,549	299,142	0,778	0,335	0,699	0,917	0,817
17	390,016	109,071	176,316	881,352	113,494	26,71	23,646	1,426	0,412	22,284	0,885	0,272	0,619	0,745	0,761
18	8.068,223	609,063	320,001	831,02	152,932	191,837	67,968	10,915	0,273	101,355	0,354	0,269	0,616	0,799	0,722
19	9.789,932	486,26	905,705	829,052	154,284	167,975	98,292	3,136	0,52	111,646	0,585	0,325	0,686	0,898	0,858
20	58.254,987	1.305,628	1.242,751	902,73	160,368	385,544	245,317	3,078	0,429	272,346	0,636	0,275	0,624	0,859	0,759
21	2.770,607	269,659	1.151,174	742,062	9,967	99,28	43,405	5,73	0,479	59,394	0,437	0,222	0,555	0,879	0,85
22	18.935,559	750,541	2.032,948	837,573	102,728	226,528	130,433	3,475	0,422	155,272	0,576	0,226	0,56	0,848	0,77
23	266,922	65,606	2.043,5	674,825	93,163	23,899	15,881	2,448	0,779	18,435	0,664	0,117	0,422	0,915	0,948
24	278,583	120,41	143,496	1.159,999	27,396	31,064	18,21	4,138	0,241	18,834	0,586	0,595	1,031	0,701	0,638
25	4.318,688	390,38	278,059	1.105,032	161,129	118,546	61,969	3,817	0,356	74,153	0,523	0,336	0,701	0,833	0,728
26	92,645	48,746	294,723	1.136,624	17,806	19,061	7,626	6,443	0,49	10,861	0,4	0,232	0,569	0,824	0,879
27	239,711	74,051	311,137	1.160,678	62,676	23,167	15,304	2,117	0,549	17,47	0,661	0,162	0,479	0,877	0,819
28	206,022	64,886	954,032	1.159,891	111,983	21,029	13,64	3,02	0,615	16,196	0,649	0,093	0,392	0,844	0,871
29	174,301	40,946	968,006	1.159,700	65,571	13,095	12,2	1,235	0,932	12,585	0,932	0,000	0,784	0,948	0,960

Scatter Plot Labeling

Chart Refresh Export Data Close

Figura 6.14. Risultati ottenuti dalla procedura di Object Extraction con il software JMicroVision (Roduit, 2012).

Per quanto riguarda le curve granulometriche, il loro scopo è quello di simulare una analisi granulometrica mediante l'impiego di setacci: in questo caso, quindi, si è scelto di considerare il diametro circolare equivalente delle particelle, in maniera tale da simulare per approssimazione il passaggio di particelle sferiche all'interno delle maglie di un setaccio.

I risultati delle determinazioni su alcuni dei campioni sottoposti a indagine sono riportati nel grafico di figura 6.15. I campioni presi in considerazione hanno rispettivamente granulometria grossolana (CFS6), medio-grossolana (AN103 e MCO23) e fine (CAP1). Mentre nel caso dei campioni AN103, MCO23 e CAP1 le curve granulometriche rispecchiano le effettive dimensioni degli inclusi, nel campione CFS6 non risulta ben differenziata la frazione a granulometria grossolana.

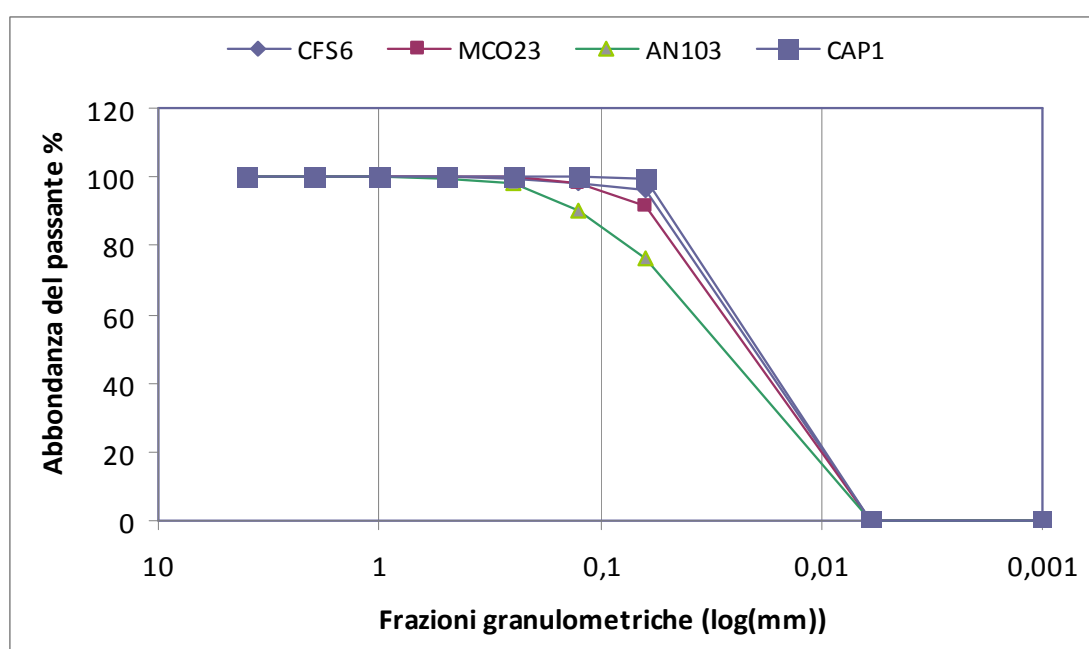


Figura 6.15. Curve granulometriche ottenute per i campioni MCO23 da Masseria Candelaro (FG), AN103 dal relitto arabo-normanno B di Marsala, CAP1 da Capena (RM) e CFS6 da Capo Ferrato (CA).

Questo fatto è probabilmente dovuto, in primo luogo, alla difficoltà di contare con l'analisi di immagine grani di grandi dimensioni (1-2 mm) a causa delle dimensioni ridotte del campo visivo, ma anche alla forma dei clasti, che in questo caso sono poco

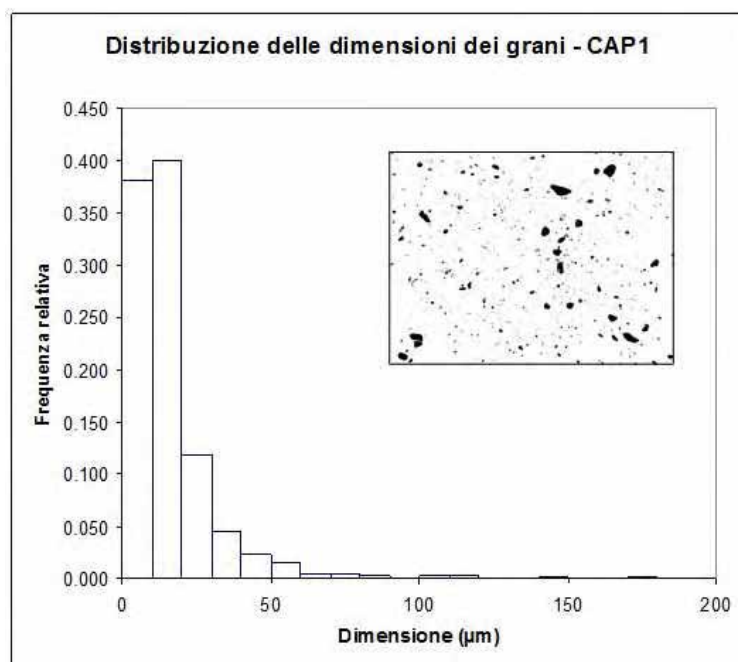


Figura 6.16. Distribuzione unimodale delle dimensioni dei grani per il campione di maiolica CAP1 da Capena (RM).

assimilabili a una sfera; di conseguenza, nei casi di elevata variabilità dimensionale degli inclusi, l'approssimazione utilizzata non appare sufficiente a fornire dati affidabili e significativi. In conseguenza di ciò, per i grafici della distribuzione delle dimensioni dei grani si è scelto di utilizzare il

parametro della lunghezza lungo la direzione di orientamento dei clasti e di tenere conto della dimensione maggiore delle particelle.

I grafici riportati nelle figure 6.16 e 6.17 rappresentano un esempio di due differenti distribuzioni riscontrabili con l'analisi dimensionale dei grani: una distribuzione unimodale (tessitura seriale) e una bimodale (tessitura iatale). Nel primo caso, trattandosi di una maiolica, si suppone che non vi sia una componente smagrante aggiunta e che quindi l'unica "moda" presente sia dovuta alla frazione clastica

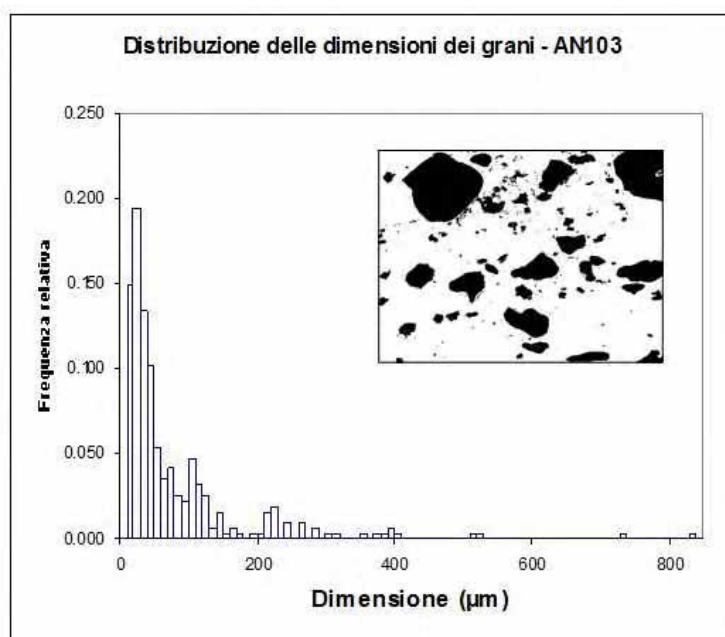


Figura 6.17. Distribuzione bimodale delle dimensioni dei grani per il campione AN103 dal relitto arabo-normanno B di Marsala.

derivante dall'argilla di partenza; al contrario, nel secondo caso, che prende in considerazione una ceramica del relitto arabo normanno B, si nota la presenza di due "mode" che indicano l'aggiunta intenzionale di una frazione clastica durante la fase di lavorazione. In effetti, in quest'ultimo caso è stata riscontrata l'aggiunta all'impasto di sabbia contenente quarzo eolico.

Distribuzioni debolmente bimodali si rinvencono anche nel pentolame, come ad esempio quello proveniente da Capo Boeo (Marsala), dove la massiccia presenza di minerali silicatici, come quarzo e feldspati a granulometria media, può essere considerata una scelta apposta per conferire al manufatto le proprietà refrattarie necessarie per essere posto sul fuoco. Un esempio è mostrato nella figura 6.18.

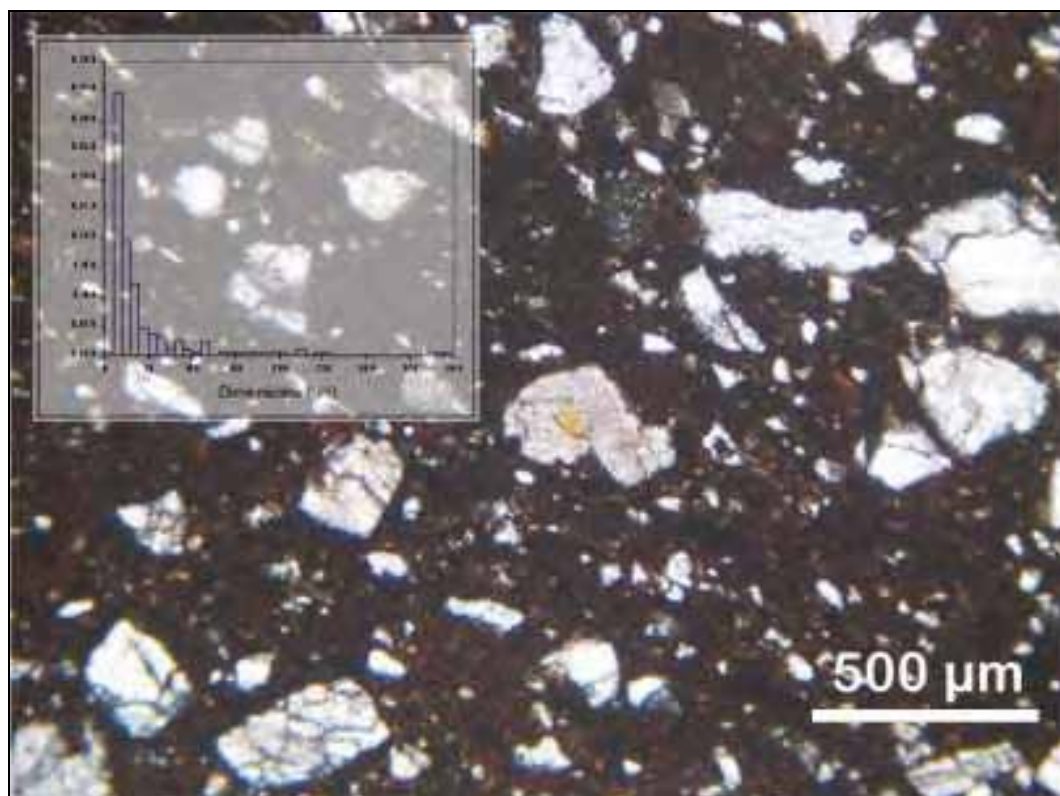


Figura 6.18. Campione MPG15 da Capo Boeo (Marsala). Immagine in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x. In alto a lato, la distribuzione granulometrica debolmente bimodale degli inclusi.

Questo tipo di analisi può quindi contribuire a fornire informazioni circa alcune caratteristiche tecnologiche dei corpi ceramici, come l'aggiunta deliberata di uno smagrante.

Come accennato nel precedente capitolo, l'analisi di immagine non è stata utilizzata soltanto per analizzare gli inclusi contenuti all'interno dei corpi ceramici, ma anche per determinarne la porosità percentuale, sempre calcolata come superficie percentuale occupata dai pori. Nonostante il valore della porosità misurato possa essere sottostimato a causa dei limiti dimensionali imposti dall'analisi in sezione sottile, questo tipo di analisi permette comunque di determinare sia la porosità chiusa che quella aperta del corpo ceramico e può essere considerata complementare alle tecniche porosimetriche classiche.

Attraverso l'analisi di immagine, è stato dunque possibile evidenziare i tre componenti principali dell'impasto, cioè la matrice, gli inclusi e i pori (fig. 6.19), e calcolarne l'abbondanza percentuale per ogni campione.

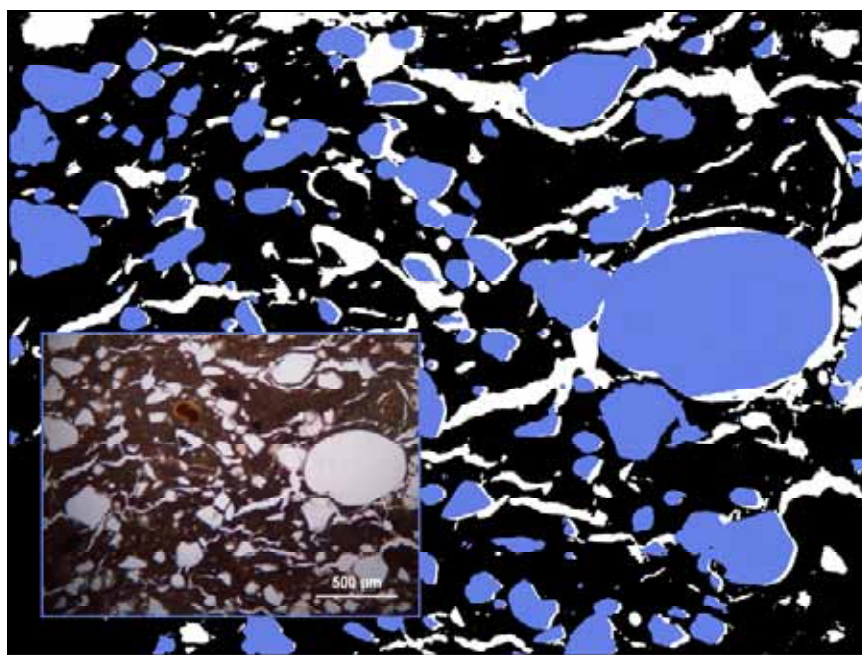


Figura 6.19. Campione AN101 dal relitto arabo-normanno B di Marsala: sono evidenziati la matrice in nero, gli inclusi in bianco e la porosità in grigio, in rapporto pari a 64:27:9. In basso a lato, l'immagine in sezione sottile (osservazione al solo polarizzatore - 40x).

Per quanto riguarda i pori, attraverso l'analisi petrografica è stato possibile evidenziarne differenti tipologie, tra cui vuoti di forma irregolare (i cosiddetti *vughs*), canali e vuoti planari. Essi possono essere causati dal ritiro durante la fase di essiccazione, dalla perdita di clasti, per esempio a causa della decomposizione dei

carbonati, oppure da bollosità che si generano nel caso di una vetrificazione spinta del corpo ceramico. In particolare, la presenza di vuoti allungati è spesso collegata a quella di smagranze di origine vegetale, come ad esempio la paglia, che può essere aggiunto all'impasto al fine controllarne il ritiro in fase di essiccazione. Una situazione di questo tipo è stata riscontrata nei campioni di ceramica copta proveniente da Sohag (fig. 6.20), in cui i residui vegetali individuati potrebbero essere stati verosimilmente aggiunti all'impasto con funzione antiritiro.

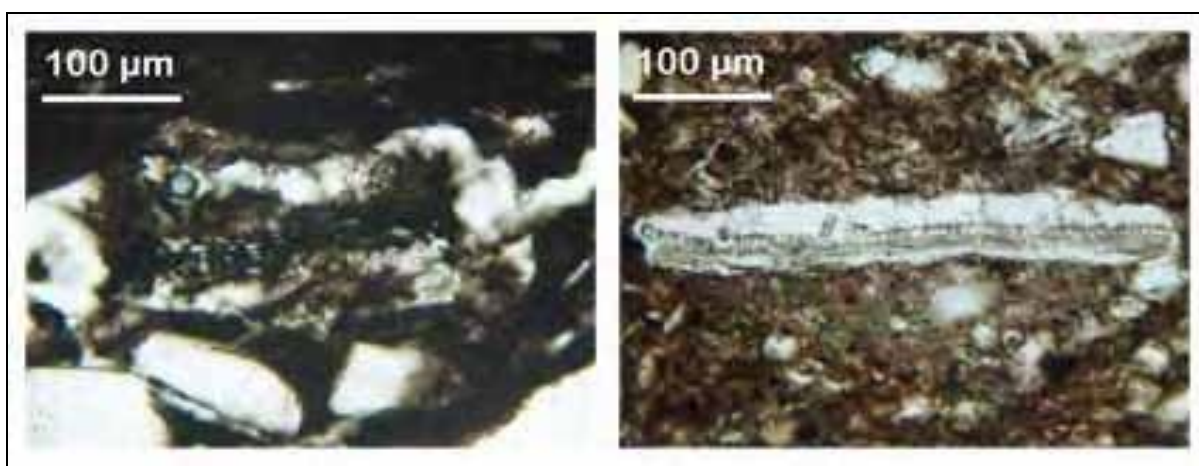


Figura 6.20. Campione di ceramica copta CB/5a dal Convento Bianco (Sohag – Egitto). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 200x. Si evidenzia la presenza di residui vegetali all'interno della porosità.

Attraverso l'orientamento dei pori e degli inclusi (questi ultimi soltanto nel caso di grani allungati) è stato possibile inoltre definire la modalità di formatura del manufatto: un orientamento parallelo alla superficie esterna del corpo ceramico, come mostrato in figura 6.21 per una ceramica protostorica da Poggiomarino (NA), testimonia l'utilizzo della lavorazione al tornio.

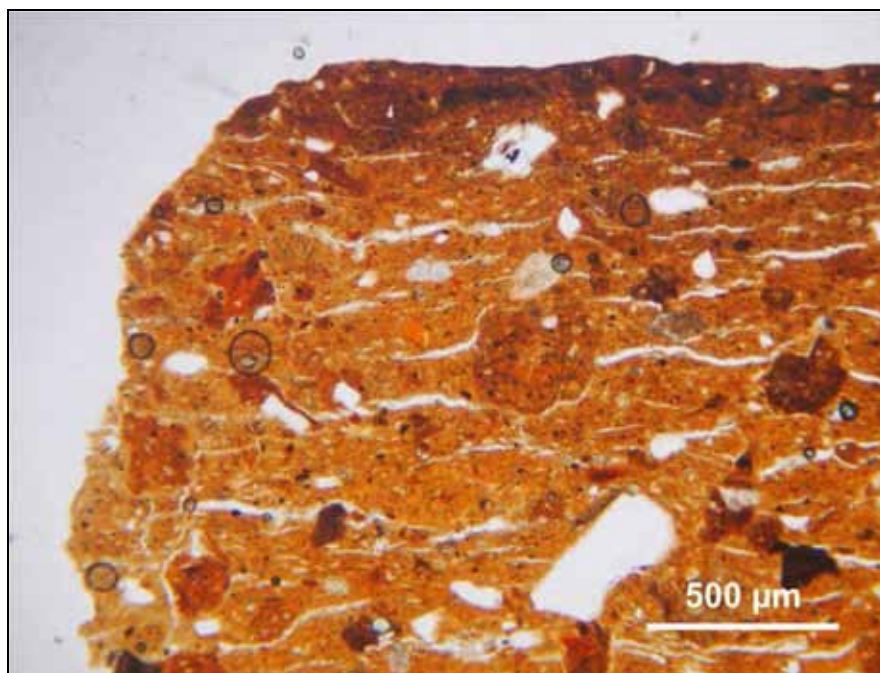


Figura 6.21. Campione PML4 da Longola di Poggiomarino (NA). Osservazione in sezione sottile al solo polarizzatore – 40x. Si nota l'orientazione parallela dei vuoti planari ascrivibile ad una lavorazione al tornio.

Le informazioni ricavate attraverso l'analisi petrografica dei campioni in studio hanno reso possibile raggrupparli in *fabric* e, quindi, evidenziare impasti dalle caratteristiche simili all'interno di ogni contesto in studio. La caratterizzazione degli impasti, però, non si esaurisce soltanto con la determinazione delle loro componenti mineralogiche e delle caratteristiche strutturali e tessiturali, infatti, anche il colore e la composizione chimica contribuiscono a definirne le proprietà.

L'analisi chimica, infatti, permette di definire per ogni campione in esame la sua composizione, la quale come consuetudine internazionale viene riportata in ossidi. Tra i parametri determinabili vi è la quantità di calcio contenuta nell'impasto, che così potrà essere definito calcareo ($\text{CaO} > 5\%$) o non calcareo ($\text{CaO} < 5\%$). Gli impasti calcarei, generalmente, vanno incontro a maggiori trasformazioni durante la cottura favorendo la formazione di neocomposti.

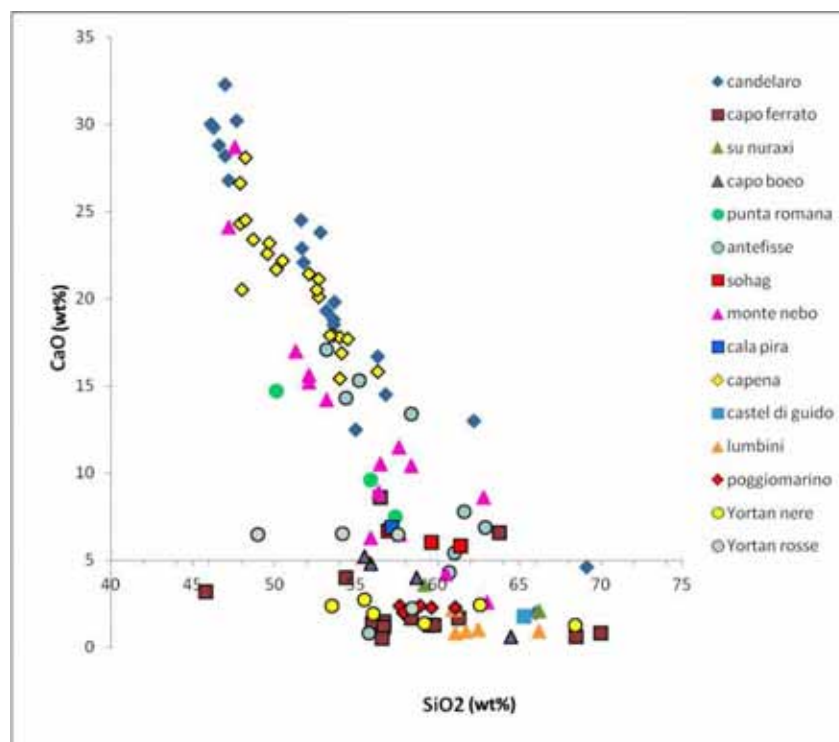


Figura 6.22. Distribuzione delle composizioni degli impasti dei campioni analizzati in funzione del contenuto di CaO verso SiO₂.

Sulla base di questo criterio distintivo, si sono riportati in grafico i valori di contenuto percentuale di CaO in funzione di quelli di SiO₂, utilizzando come valore discriminante per la concentrazione di ossido di calcio quello del 5% (fig. 6.22). Osservando la distribuzione dei campioni si vede immediatamente che essi si dividono in due grandi gruppi caratterizzati da una differente rapporto tra le abbondanze dei componenti presi in considerazione. Al di sotto della linea di demarcazione del 5% di CaO si raggruppano i campioni provenienti da aree geografiche caratterizzate dalla presenza prevalente di rocce silicatiche (intrusive o effusive) o di argille silicatiche, come nel caso del campione MCO 23 ottenuto probabilmente a partire dai depositi colluviali ed eluviali detti "Terre rosse" che affiorano a nord del corso del fiume Candelaro a pochi chilometri dal sito di rinvenimento (cfr. Foglio 164 Foggia, formazione dc). Tra gli altri impasti ottenuti con argille non calcaree, spiccano i due gruppi sardi (Capo Ferrato e Barumini) prodotti in aree con affioramenti di granito e lave trachitiche, ma anche quelli di

Poggiomarino e di Capo Boeo ambedue di probabile produzione campana, sia pure a partire da argille di diversa origine e composizione; infatti, i frammenti reperti nel sito neolitico di Poggiomarino sono riferibili ad argille affioranti nell'alto corso del fiume Sarno, mentre i frammenti provenienti da Capo Boeo, attribuiti a ceramica Campana A, sono stati prodotti utilizzando argille compatibili con quelle in affioramento nell'area genericamente indicata come Golfo di Napoli (Montana *et al.* 2013), caratterizzata dalla presenza di lave leucitiche e di depositi piroclastici. Da terreni non calcarei provengono gli impasti di alcuni frammenti prodotti nelle fornaci mediorientali di Beirut (Campione A14 attribuito a un'anfora di tipo Peacock & Williams 66), e da una generica produzione siriana, il frammento CDG 1 reperto in località Castel di Guido (Roma). A depositi del Sinai, infine, potrebbero essere attribuite le ceramiche MNJ13 e MNJ15 rinvenute negli scavi di Monte Nebo in Giordania. La localizzazione delle ceramiche nepalesi in questo gruppo conferma la validità del metodo, giacché derivano dalla miscelazione di argille prive di calcite con aggregati silicatici derivanti dalla disgregazione di rocce intrusive.

Nell'ambito delle ceramiche contenenti quantità di CaO superiori al 5% si possono distinguere due sottogruppi; di questi, uno comprende gli impasti con concentrazioni di CaO comprese tra il 5 e l'8%, l'altro, con CaO > 8%, è più popolato e comprende i gruppi di Masseria Candelaro, le maioliche di Capena, la maggior parte dei campioni da Monte Nebo e quelli del Relitto delle Antefisse e di quello di Punta Romana.

Fanno parte del primo sottogruppo i frammenti di anfore Dressel 21 reperti sul Relitto delle antefisse e compatibili con le produzioni delle fornaci di Alcamo (TP), il frammento di ceramica marmorizzata prodotto in Toscana, tre frammenti di ceramica da mensa provenienti da Monte Nebo (MNJ 5, 8 e 9), oltre alle ceramiche rosse dello Yortan, anch'esse prodotte in un'area con presenza di argille e di marne calcaree.

Terreni con caratteristiche geologiche simili sono quelli appartenenti al secondo sottogruppo, e riferibili alla produzione di Masseria Candelaro (Puglia) e di Monte Nebo (Giordania); ambedue i siti, infatti, sono localizzati in aree a forte componente carsica con presenza di depositi argillosi alluvionali.

Una conferma di questa particolare distribuzione si è ottenuta mediante trattamento statistico dei dati con il metodo dell'analisi in componenti principali (PCA) prendendo in considerazione le abbondanze degli ossidi di sodio, magnesio, alluminio, potassio, calcio, titanio, ferro e silicio. Come mostra il grafico di figura 6.23, la prima componente principale è influenzata dal valore di abbondanza del CaO così che i singoli impasti si distribuiscono lungo l'asse orizzontale in funzione della loro varianza dal valore medio. Si vengono, in tal modo a distinguere sia i due gruppi corrispondenti al contenuto discriminante di CaO (pari al 5%), sia, nell'ambito del gruppo con $\text{CaO} > 5\%$, un sottogruppo che è maggiormente influenzato dalle componenti silicatiche e alcaline, oltre che dal contenuto di ossido di ferro. Tutti i campioni che si dispongono alla sinistra dell'asse verticale, al contrario, sono quelli rappresentati da più elevate abbondanze di elementi alcalino-terrosi.

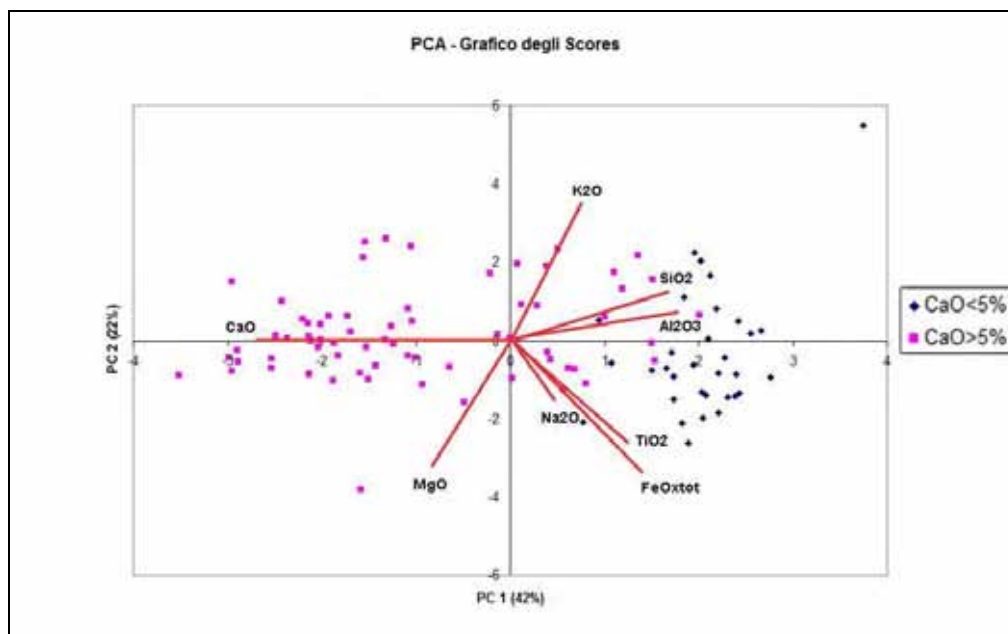


Figura 6.23. PCA - Grafico degli scores risultante dall'Analisi in Componenti Principali effettuata sulle composizioni chimiche dei campioni analizzati.

Un'ultima verifica è stata fatta ricavando un dendrogramma mediante l'analisi gerarchica dei dati composizionali con il metodo di Ward dopo avere rese binarie le informazioni relative al contenuto di CaO ($<5\% = 0$, $>5\% = 1$), alla presenza ($=1$) o assenza ($=0$) di calcite nella matrice, e di roccia calcarea, fossili e calcite nella frazione di aggregato. Il grafico di associazione ottenuto (fig. 6.24) rappresenta abbastanza fedelmente la distribuzione vista precedentemente sia mediante il grafico binario CaO/SiO₂, sia con la PCA: il gruppo di destra, infatti, associa tutti i campioni nei quali c'è assenza di calcite nell'aggregato, mentre il gruppo di sinistra contiene tutti i campioni che contengono calcite in forme diverse nella frazione clastica (rocce, fossili, minerale). Il gruppo con assenza di aggregato carbonatico è a sua volta costituito da due sottogruppi individuati dal contenuto di CaO; quello che ha CaO $<5\%$ (a destra del grafico) è a sua volta suddiviso in due insiemi di cui il primo è rappresentato dal solo campione MCO232 che ha calcite micritica nella matrice, mentre il secondo, più popolato, ha assenza di calcite micritica nella matrice. Il secondo sottogruppo con matrice priva di calcite è costituito prevalentemente da impasti che non contengono calcite cristallina, ma in compenso hanno un contenuto di CaO superiore al limite del 5%. Per questi campioni, l'analisi diffrattometrica delle polveri ha confermato la presenza di gehlenite, un sale complesso di calcio e alluminio di formula Ca₂Al(AlSi)O₇ che si forma a partire da 800÷850°C. Questo dato, unito all'isotropia della matrice, conferma che i manufatti hanno avuto temperature di cottura sufficienti a consentire la completa trasformazione delle fasi carbonatiche e la formazione di neocomposti. Non è un caso, a tal riguardo, che la quasi totalità dei campioni di maiolica ricadano in questo insieme, giacché nel periodo rinascimentale la tecnologia dei forni era notevolmente più avanzata rispetto a quella del periodo classico e anche a quella utilizzata dalle culture arabe, sebbene queste avessero introdotto già a partire dal IX-X secolo i forni verticali.

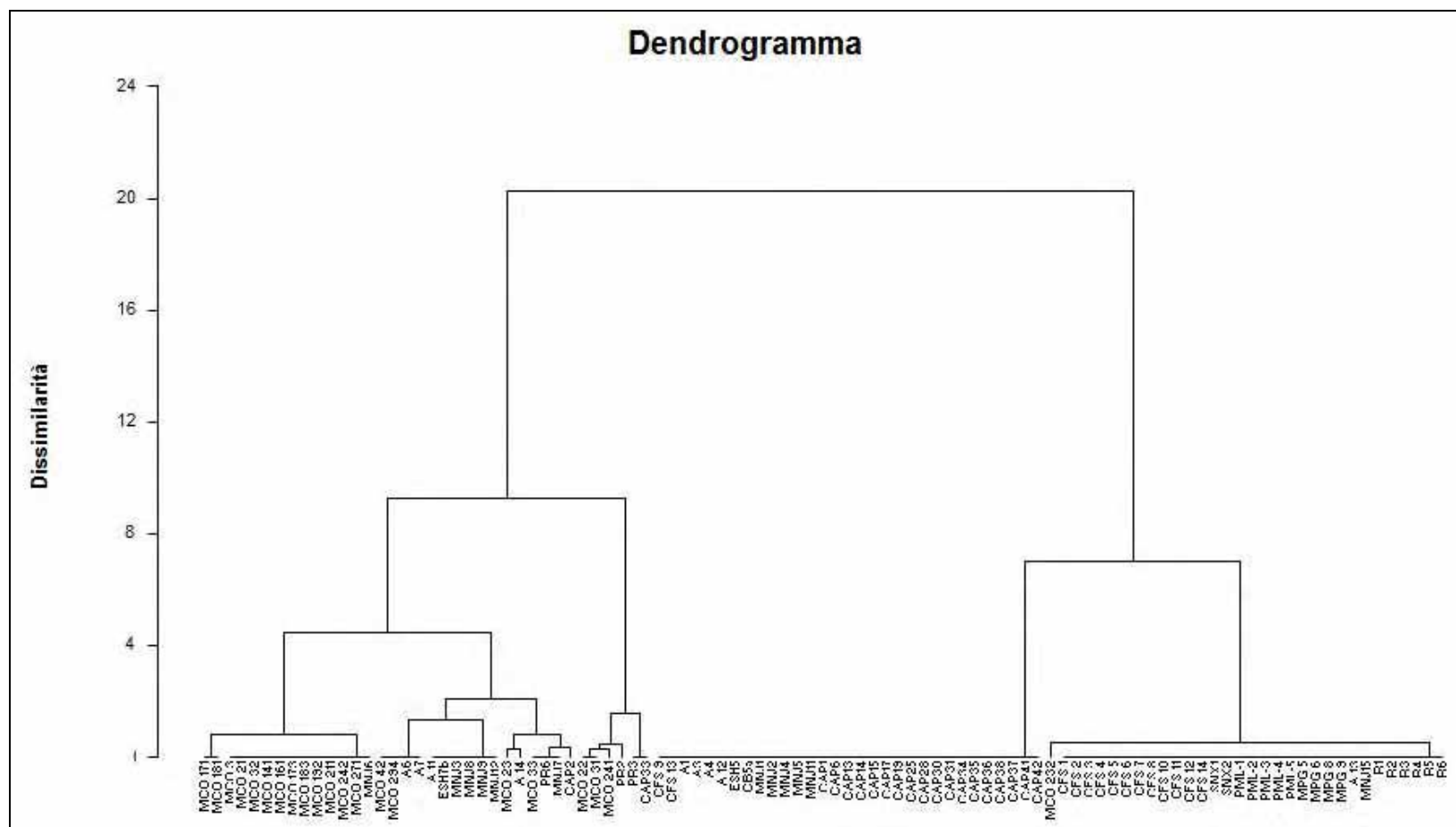


Figura 6.24. Dendrogramma di distribuzione dei campioni mediante binarizzazione dei dati analitici petrografici e composizionali.

Da quanto precedentemente detto appare chiaro come la sola analisi chimica non consente di pervenire a una classificazione univoca degli impasti ceramici, al contrario, incrociando i dati della composizione elementare con le informazioni dedotte dall'analisi petrografica si riesce a distinguere sia la natura delle differenti frazioni clastiche dell'aggregato, sia come queste possano influenzare la composizione chimica delle ceramiche.

Facendo una elaborazione statistica dei dati petrografici, si è verificato che la maggiore abbondanza di clasti dell'aggregato (fig. 6.25) è dovuta alla componente silicatica nella quale prevale il quarzo nelle sue differenti forme a seconda dell'ambiente di formazione e/o di diagenesi (fig. 6.26).

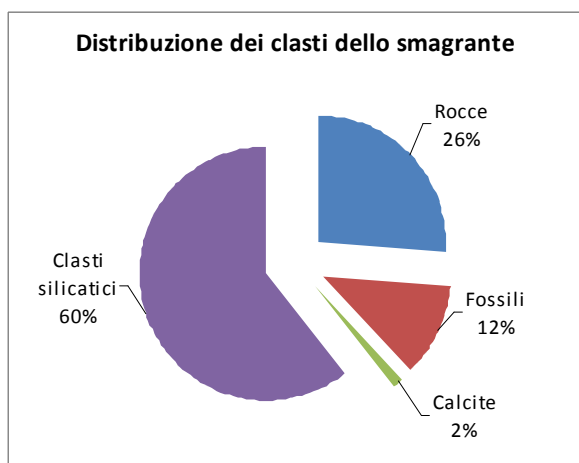


Figura 6.25. Distribuzione dei clasti dello smagrante.

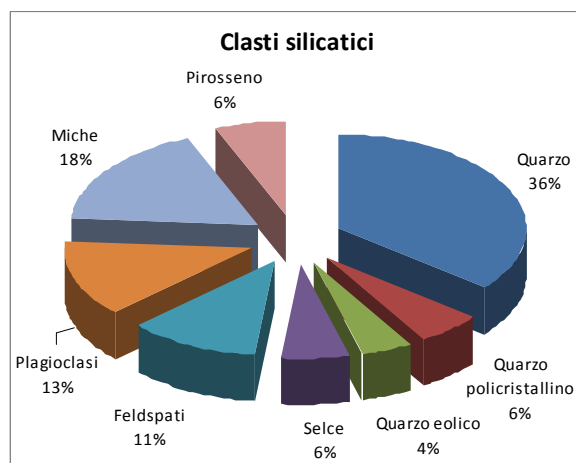


Figura 6.26. Distribuzione dei clasti silicatici.

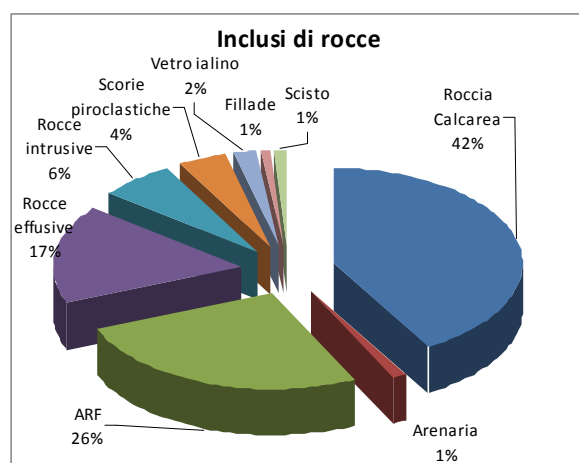


Figura 6.27. Distribuzione degli inclusi di roccia.

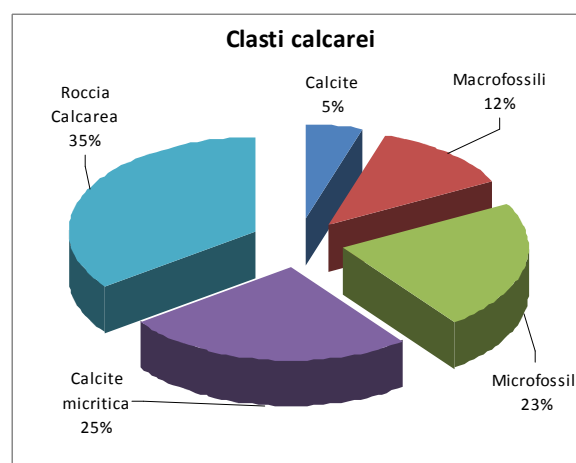


Figura 6.28. Distribuzione delle componenti carbonatiche.

Il 26% dell'aggregato è, però, costituito da rocce di diversa natura, che a loro volta contribuiscono sia alla composizione chimica media dell'impasto, sia alla tessitura del corpo ceramico. Come bene illustra la figura 6.27, la maggior parte delle rocce appartiene alla classe dei calcari (micritici e sparitici senza distinzione in questa trattazione), mentre le rocce ignee sono sia minori come abbondanza complessiva, sia maggiormente differenziate data la diversa provenienza geografica delle ceramiche e delle materie prime. È, infatti, evidente che le componenti ignee effusive sono la maggioranza (circa il 17%) mentre le intrusive e le piroclastiche si attestano al 6%. Decisamente scarse sono le rocce metamorfiche e le arenarie, mentre le rocce argillose, presenti negli impasti in forma di ARF, raggiungono un valore di tutto rispetto essendo presenti nel 26% dei campioni analizzati. È, questo, un dato di non facile interpretazione, a meno di considerare che queste frazioni clastiche di forma e dimensioni variabili possono raggiungere uno stato di equilibrio metastabile favorito dall'acqua di imbibizione che forma un velo isolante nei confronti della massa circostante impedendo la perfetta miscelazione delle due fasi e la loro trasformazione in fase di cottura. D'altra parte, se se ne riesce a determinare con esattezza la composizione chimico-mineralogica, la loro presenza può essere utilizzata come un indice di efficienza del trattamento di depurazione delle argille di partenza, ovvero anche come una valutazione indiretta della tecnologia di preparazione degli impasti (Quinn, 2013). Nell'ambito della classificazione degli impasti, le caratteristiche petrografiche generali e le associazioni mineralogiche particolari consentono di avanzare ipotesi verosimili sulle aree di provenienza delle materie prime, e quindi di produzione delle classi ceramiche, come già evidenziato nel corso della presentazione dei risultati analitici ottenuti sui singoli gruppi di riferimento.

D'altra parte, il dendrogramma di figura 6.24 aveva confermato la suddivisione degli impasti sulla base della loro componente calcica e aveva messo in evidenza come esistessero degli insiemi nei quali l'alto contenuto di CaO era associato alla presenza

di smagranti carbonatici. Infatti, l'analisi statistica delle componenti carbonatiche delle ceramiche sottoposte a indagine petrografica (fig. 6.28), ha mostrato che, a parte la presenza di calcite micritica nella matrice argillosa, il contributo maggiore è dato dalle rocce carbonatiche seguite dalla componente organica riferibile sia ai macrofossili (generalmente molluschi bivalve), sia ai microfossili, rappresentati da foraminiferi e globigerine, che nella maggior parte dei casi hanno subito processi di dissoluzione e di sostituzione. Decisamente inferiore è, al contrario, il contributo dei clasti isolati di calcite che si presentano in forma sia di calcite cristallina, sia di calcite spatica a seconda degli ambienti di provenienza. La frazione di calcite micritica, che rappresenta il 25% del totale, si riferisce, come precedentemente detto, alle ceramiche che la contengono nella matrice.

Appare chiaro, di conseguenza, che, sebbene l'analisi chimica consenta una classificazione delle ceramiche già di per sé abbastanza precisa, da sola non è sufficiente a caratterizzare completamente l'impasto dal punto di vista sia compositivo che tecnologico. La naturale integrazione ai dati chimici è l'analisi petrografica che, come si è visto, consente di suddividere gli impasti in gruppi distinti da caratteristiche peculiari, mentre l'analisi XRD è quella che mette in condizione di evidenziare la presenza negli impasti di composti di neoformazione legati alle condizioni di

cottura e, quindi, alla tecnologia di produzione. Da questo punto di vista, la gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ sembra essere il composto più indicativo visto che si forma a partire da temperature minime di

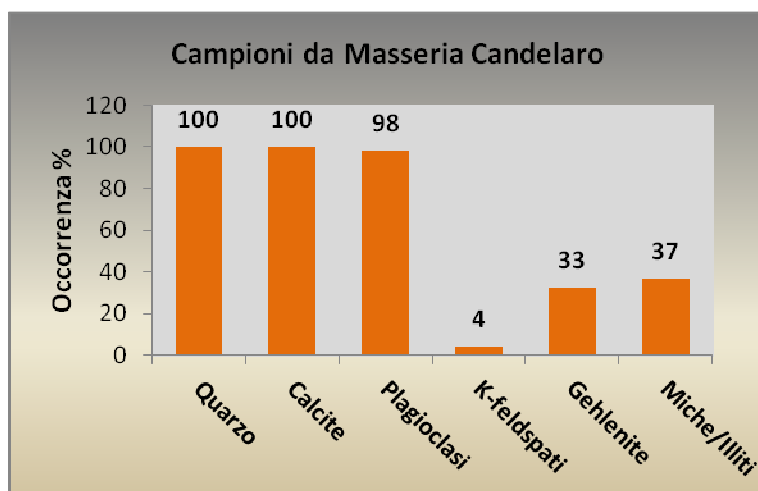


Figura 6.29. Distribuzione delle componenti mineralogiche dei campioni da Masseria Candelaro (FG) sottoposti ad analisi XRD.

circa 850°C per combinazione del CaO derivante dalla dissociazione termica dei carbonati e degli ossidi di silicio e alluminio prodotti dalla dissociazione delle argille. L'identificazione diffrattometrica di questo composto, infatti, consente di differenziare le diverse tecnologie di produzione all'interno di un gruppo di campioni provenienti dallo stesso sito. La figura 6.29, che si riferisce alle indagini svolte sul gruppo di campioni ceramici provenienti dal sito di Masseria Candelaro (Puglia), illustra in modo eloquente la diversa tecnologia di produzione dei manufatti: la totalità degli impasti dei 49 campioni esaminati conserva ancora la calcite al suo interno indicando di essere stata sottoposta a cottura con temperature inferiori ai 600°C; per contro, ben il 33% dei campioni mostra la presenza di gehlenite, confermando il raggiungimento di una temperatura di cottura più elevata. Se ne conclude che in questo stesso 33% degli impasti la calcite residua è dovuta alla parziale trasformazione dei clasti carbonatici aggiunti all'argilla come smagrante. Il solo limite a questo tipo di indagine è posto dalla sua distruttività e dalla necessità di disporre di una quantità abbastanza rilevante di campione per ottenere uno spettro di diffrazione rappresentativo e con buona separazione delle fasi. Prendendo in

considerazione i 113 campioni sottoposti ad analisi diffrattometrica si osserva (fig. 6.30) che la gehlenite è presente nel 32% dei casi contro il 73% di presenza di calcite da attribuirsi quasi sempre a clasti dell'aggregato. D'altra parte, questi dati

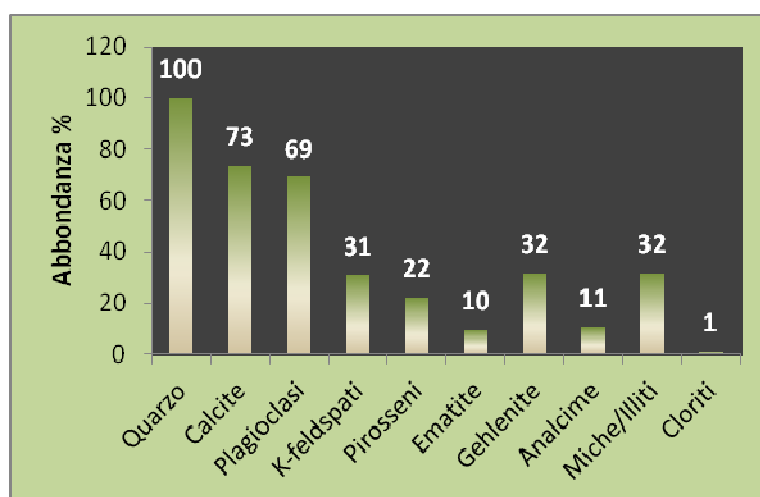


Figura 6.30. Distribuzione delle componenti mineralogiche dei 113 campioni sottoposti ad analisi XRD.

concordano con quanto visto precedentemente nel dendrogramma di figura 6.24, nel

quale un sostanzioso gruppo di campioni presenta nell'aggregato inclusi carbonatici di diversa natura.

La successiva fase di indagine, a questo punto, è l'analisi termogravimetrica che consente, mediante l'evidenziazione delle transizioni di fase registrate, di determinare il valore dell'intervallo di temperatura raggiunto dal manufatto durante la cottura. Le analisi effettuate su un numero limitato di campioni hanno confermato la possibilità di distinguere le transizioni di fase più significative (tabella 6.2) e di metterle in relazione con la composizione degli impasti. In particolare, i campioni che presentano una perdita di peso inferiore a 0,4% nell'intervallo 450-600°C corrispondono a quelli nei quali non si riscontrano che deboli riflessi della deossidrilazione delle argille; inoltre, questi stessi campioni, ad esclusione del campione ESH7b, mostrano l'assenza della frazione carbonatica che si dissocia nell'intervallo 600-850°C. I rimanenti campioni mostrano un'attività crescente nell'intervallo di transizione delle fasi argillose (fig. 6.31a) che risulta essere coerente con quanto osservato con l'analisi petrografica che aveva messo in evidenza la presenza di una matrice otticamente attiva.

Tabella 6.2. Transizioni di fase con perdite di peso % dei campioni sottoposti ad analisi termica. Dati ordinati in maniera crescente secondo la perdita di peso registrata nell'intervallo relativo alla deidrossilazione dei minerali argillosi.

Campione / Intervallo di temperatura	Perdita dell'acqua adsorbita	Decomposizione delle sostanze organiche	Deidrossilazione dei minerali argillosi	Decomposizione dei carbonati	Decomposizione dei cloruri
	100-200°C	200-450°C	450-600°C	600-850°C	850-1000°C
CB/5a	0,7	0,8	0,1	-0,3	0,2
ESH7b	0,7	2,0	0,2	2,0	0,7
SNX1	1,0	1,0	0,4	0,0	0,0
CFS1	1,6	1,0	0,4	0,0	0,0
CFS9	2,6	1,8	0,7	0,0	0,0
ESH5	0,8	2,3	0,7	0,0	0,3
CFS3	3,4	1,8	1,0	0,0	0,0
PML1	5,0	4,0	1,3	0,0	0,0
SNX2	4,6	2,0	1,4	0,0	0,0
PML2	5,5	3,4	2,0	0,0	0,0

Considerando l'assenza totale di carbonati nella quasi totalità dei campioni, è logico che nell'intervallo 600-850°C si rilevi attività nel solo campione che la contiene come componente dell'aggregato (fig. 6.31b).

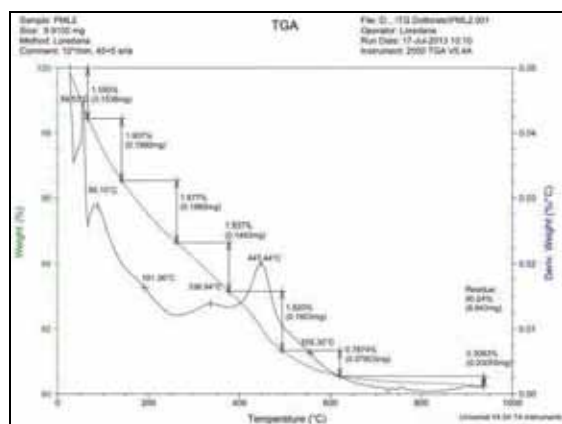


Figura 6.31a. Termogramma TG-DTG del campione PML2 da Longola di Poggiomarino (NA) dove si evidenzia lo step dovuto alla deidrossilazione delle fasi argillose.

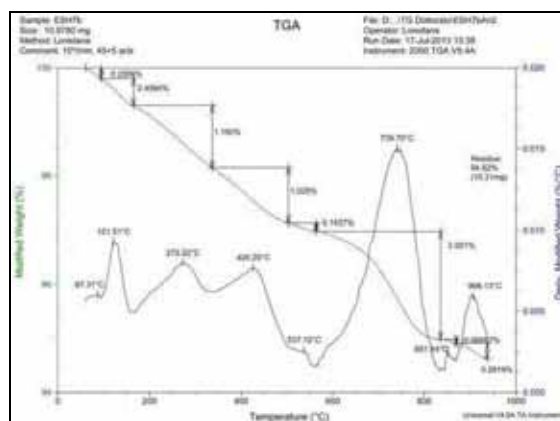


Figura 6.31b. Termogramma TG-DTG del campione ESH7b da El Sheik Hamad (Sohag – Egitto), dove si evidenzia lo step dovuto alla decomposizione della calcite e dei cloruri.

Le perdite di peso registrate nell'intervallo 850-1000°C, che sono da attribuire alla dissociazione dei cloruri, trovano un ragionevole riscontro nell'origine stessa dei campioni che provengono tutti da un ambiente di giacitura desertico caratterizzato dalla presenza di rocce evaporitiche (in particolare, i tre campioni fanno parte del gruppo proveniente dall'area di Sohag sita nella regione della Tebaide immediatamente a nord di Luxor).

La determinazione del colore, intesa come misurazione indiretta del contributo delle componenti mineralogiche al colore dell'impasto, può essere eseguita sulle polveri derivanti dalla quartazione prima di effettuare l'analisi termica; questa, infatti, distrugge e modifica le caratteristiche del campione inducendo, oltre alla decomposizione delle componenti mineralogiche sensibili, anche una modificazione del colore che vira al rosso, poiché l'analisi è generalmente condotta in flusso di aria.

Le misure sperimentali eseguite sui campioni preparato per l'analisi chimica al SEM-EDS hanno fornito risultati confortanti per quanto attiene alla loro distribuzione in

funzione dei valori delle componenti cromatiche a^* (variabile dal verde al rosso) e b^* (variabile dal blu al giallo), come illustrato dalla figura 6.32. A esclusione di pochi campioni che si addensano in prossimità dell'origine degli assi (corrispondente alla proiezione dell'asse verticale rappresentante la luminosità L^*), la quasi totalità dei campioni si

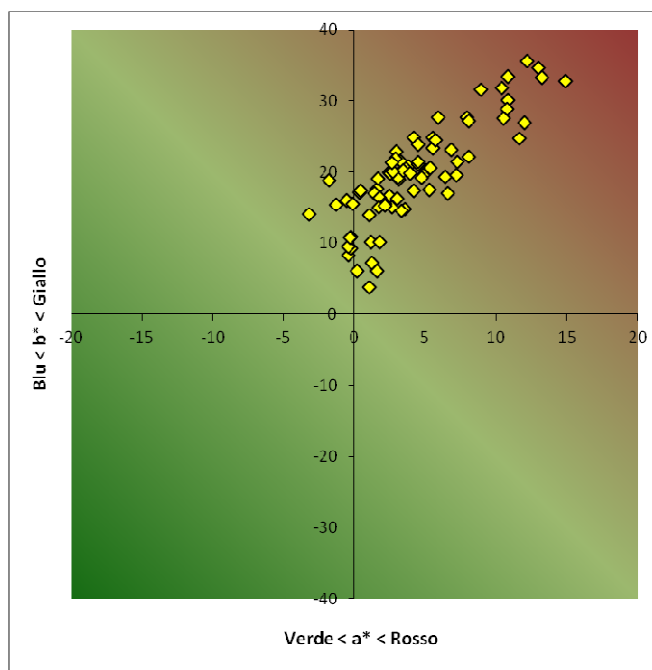


Figura 6.32. Distribuzione dei dati colorimetrici degli impasti dei campioni analizzati sul piano b^*/a^* .

distribuisce omogeneamente nel campo di esistenza del giallo arancio. Il colore, quindi varia con le caratteristiche dell'impasto e con la sua composizione chimica come meglio illustrato dai grafici di figura 6.33a, b.

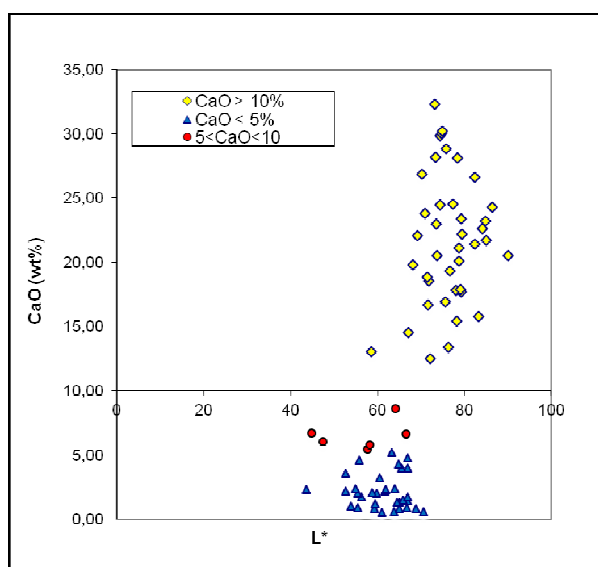


Figura 6.33a. Distribuzione dei campioni analizzati in funzione della concentrazione totale di ossido di calcio.

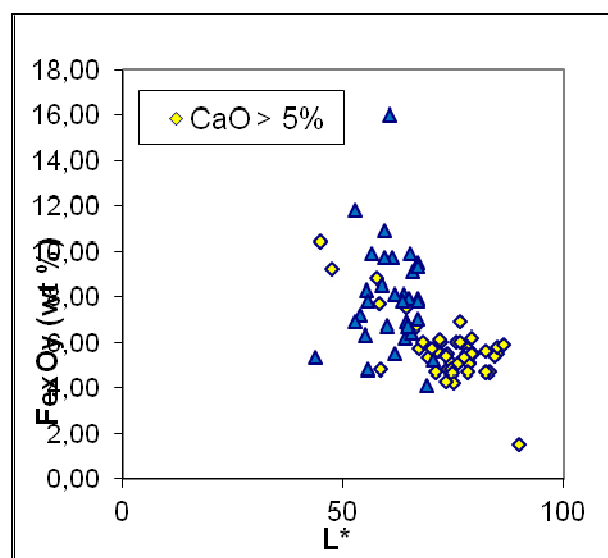


Figura 6.33b. Distribuzione dei campioni analizzati in funzione della concentrazione totale di ossidi di ferro.

Dall'analisi dei due grafici appare evidente come la concentrazione degli ossidi di ferro totali (fig. 6.33b) non influenza il valore della luminosità anche perché il colore assunto dagli ossidi di ferro all'interno dell'impasto ceramico dipende sia dalle condizioni di cottura, sia da quelle di giacitura. È noto, infatti, come in condizioni riducenti di cottura l'interno del corpo ceramico possa assumere colorazioni grigie o addirittura nere (campione CB5a), mentre la cottura in condizioni ossidanti produce impasti di un colore rosso intenso, come quello del campione CFS13.

Al contrario, il contenuto di ossido di calcio determina una netta separazione dei campioni che si addensano, sia pure con distribuzioni differenti, in tre distinti insiemi separati dal valore limite del 10% in peso di CaO. I campioni con $\text{CaO} < 5\%$ concorrono a definire un insieme abbastanza compatto per il quale la luminosità varia nell'intervallo $43,68 < L^* < 70,54$. Il secondo insieme è rappresentato dai soli campioni per i quali il contenuto di CaO varia tra il 5 e il 10% in peso e mostra una elevata variabilità del valore di L^* , inducendo a interpretare questo piccolo gruppo come di transizione al più popoloso insieme degli impasti con $\text{CaO} > 10\%$. Per questo gruppo la luminosità varia in un intervallo abbastanza ristretto con un andamento pressoché lineare intorno al valore medio di $L^* = 76,34$ la cui affidabilità è data dalla curva di figura 6.34.

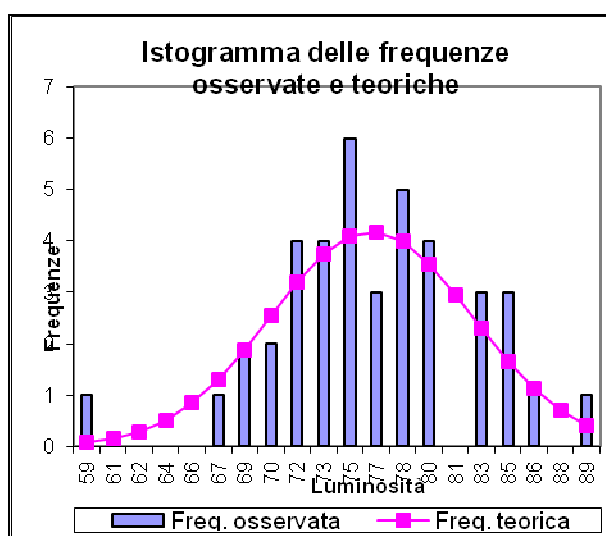


Figura 6.34. Distribuzione dei valori di L^* rispetto al valore medio.

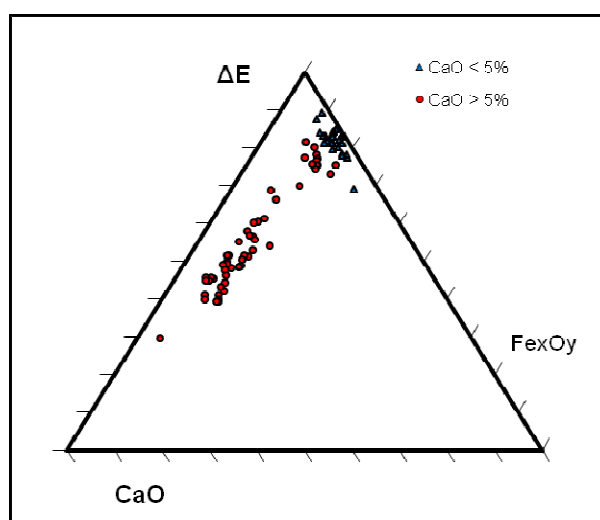


Figura 6.35. Distribuzione dei campioni in funzione della composizione chimica e del colore dell'impasto.

Riportando i dati di abbondanza di ossido di calcio e ossidi di ferro degli impasti ceramici e del rispettivo colore in un diagramma triangolare (fig. 6.35) si vede come la concentrazione di CaO segni un discrimine netto, a meno dei campioni appartenenti al cosiddetto gruppo di transizione, tra quelli con medio alto contenuto di calcio e quelli che ne sono praticamente quasi privi. Si tratta di una conferma di quanto già visto con i grafici precedenti, che mette in condizione di fare una prima classifica degli impasti con misure del colore incrociate con le analisi chimiche.

Un'ultima verifica analitica è stata eseguita facendo ricorso all'analisi XRF portatile al fine di appurare se, essendo questa una tecnica analitica non distruttiva, potesse essere utilizzata per la caratterizzazione del corpo ceramico, oltre che delle decorazioni di superficie. Una serie di misure preliminari su impasti di diversa granulometria aveva mostrato che i dati ottenuti variavano in modo del tutto anomalo e non ripetibile in funzione diretta della granulometria dell'impasto: a frazione granulometrica più grossolana, infatti, corrispondeva una maggiore variazione dei dati composizionali, mentre gli impasti ben depurati fornivano dati abbastanza coerenti tra loro, come mostrato nella figura 5.2.13.10 (cfr. Par. 5.2.13) relativamente agli impasti delle maioliche di Capena.

Riportando in un grafico i dati analitici ottenuti su questo gruppo di campioni si verifica che a ognuno di essi corrisponde una curva che ne rappresenta di fatto una sorta di *fingerprint* caratterizzato prevalentemente dall'abbondanza relativa del

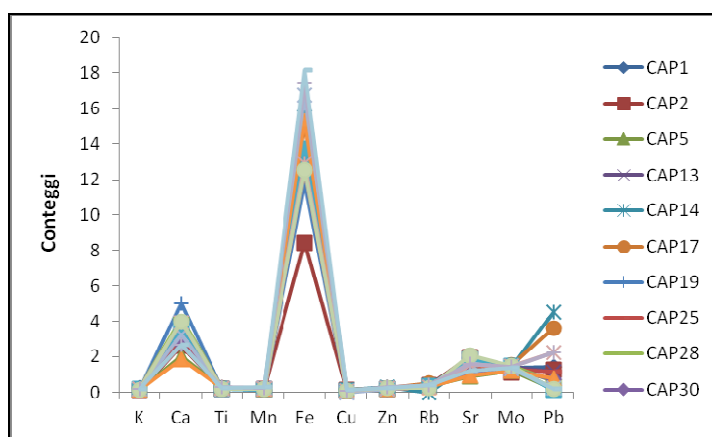


Figura 6.36. Curve rappresentative della composizione elementare degli impasti ottenuta mediante XRF portatile per i campioni provenienti da Capena (RM).

calcio, del ferro e di eventuali metalli presenti nell'impasto (fig. 6.36), ma che di certo

non è idonea a distinguere una ceramica da un'altra, a meno di casi particolarmente fortunati. D'altra parte, poiché anche se normalizzati i dati sperimentali non sono validi dal punto di vista quantitativo, questa particolare tecnica analitica poco si presta alla caratterizzazione univoca di un impasto ceramico.

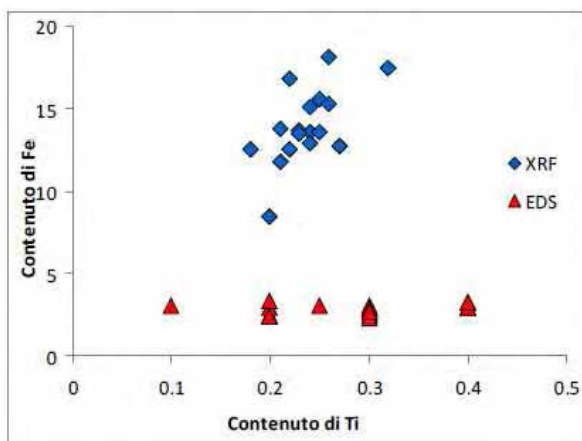


Figura 6.37. Confronto tra delle distribuzioni del ferro in funzione del contenuto in titanio con dati XRF e EDS.

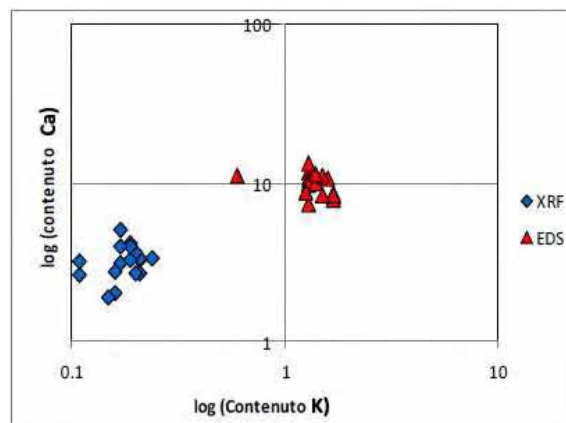


Figura 6.38. Confronto tra delle distribuzioni del calcio in funzione del contenuto in potassio con dati XRF e EDS.

Mettendo a confronto i dati composizionali derivati dall'analisi XRF e dalla EDS (figg. 6.37 e 6.38) si vede come, anche se abbastanza coerenti tra loro, i valori ottenuti con la tecnica XRF siano mediamente dieci volte inferiori di quelli quantitativi ottenuti con analisi EDS sulle polveri, indipendentemente dalle correlazioni che si utilizzano. È anche evidente come la rappresentazione in scala logaritmica esalti le differenze discriminando maggiormente le relative aggregazioni.

Nonostante le considerazioni fin qui fatte, inoltre, l'impossibilità di determinare il contenuto di elementi leggeri come il silicio e l'alluminio, nonché quella di ottenere valori validi dal punto di vista quantitativo, rappresenta un forte limite all'impiego di questa metodologia per determinare la composizione di un corpo ceramico.

6.3. Le alterazioni post-deposizionali e l'incidenza dell'ambiente di giacitura sulle composizioni chimiche e mineralogiche dei reperti ceramici

Prima di introdurre un discorso legato allo studio di provenienza dei materiali ceramici, devono essere prese in considerazione le possibili modificazioni apportate dall'ambiente alle composizioni chimiche e mineralogiche degli impasti. Già Schwedt

et alii (2004), infatti, hanno evidenziato come le alterazioni post-deposizionali possano influire pesantemente sui raggruppamenti statistici dei campioni nonché sugli studi di provenienza. In particolare, questi autori sostengono che i metalli alcalini e alcalino terrosi, quali Ca, Cs, Rb, K e Na, sono quelli maggiormente affetti da questo tipo di interazione, poiché si registra una diminuzione della loro concentrazione verso la superficie dei campioni, e che le alterazioni post-deposizionali possono influire anche sulle concentrazioni delle terre rare (REE), solitamente rilevate in traccia.

Per quanto riguarda i meccanismi di alterazione, ogni manufatto subisce nel corso della sua vita una serie di modificazioni, che hanno inizio nel momento stesso del suo uso e che possono aumentare significativamente durante la giacitura archeologica, con modalità differenti in base alla tipologia dell'ambiente. Infatti, ogni ambiente di giacitura influenza in maniera differente la composizione dei reperti ceramici attraverso fenomeni di lisciviazione dei cationi presenti nel corpo ceramico, oppure di contaminazione dello stesso tramite fissazione di elementi o deposizione di composti estranei provenienti dall'ambiente.

In linea generale, è possibile suddividere gli ambienti di giacitura in subacquei e terrestri. Per quanto riguarda la giacitura subacquea si distinguono tre differenti situazioni (Rosso, 1987):

- 1) ambiente continentale (lacustre o fluviale),
- 2) ambiente di transizione (deltizio, estuario o lagunare),
- 3) ambiente marino (costiero con profondità fino a 40 metri o pelagico con profondità da 40 a 200 metri).

Per quanto riguarda le modificazioni indotte da ambienti di tipo lagunare, le complesse trasformazioni dipendenti dai parametri di pe-pH (potenziale elettrico e grado di acidità) sono riportate da Secco *et alii* (2011). La tipologia di alterazione prevalente in questo caso è la trasformazione degli ossidi di ferro contenuti negli

strati superficiali del corpo ceramico in pirite, a causa della riduzione del Fe^{3+} a Fe^{2+} . Su queste specie chimiche agisce il solfuro di idrogeno (H_2S) prodotto dall'attività metabolica dei solfobatteri eventualmente presenti nell'ambiente causando la formazione di solfuro di ferro nero che, tra l'altro, contribuisce alla variazione del colore della ceramica, la quale assume un aspetto annerito come se fosse stata bruciata.

Le modificazioni chimiche indotte da giacitura subacquea marina sono state indagate dettagliatamente da Montana *et alii* (2014). In particolare, come è logico aspettarsi per una giacitura in ambiente salino, si verifica un incremento del contenuto di Na_2O , dovuto alla precipitazione di NaCl all'interno delle porosità (Meucci, 2012), in funzione della salinità dell'ambiente ospite. Meno frequente è la perdita del ferro dovuta all'attività di alcuni tipi di alghe che agiscono a livello di interfaccia ceramica-colonia algale, essendo il ferro un micronutriente di questi organismi (Montana *et al.*, 2014).

Nell'ambito dei campioni provenienti da siti subacquei marini riferibili a relitti, si è constatata la presenza all'interno dell'impasto di NaCl , con conseguente aumento del contenuto di sodio. In questi casi, al fine di minimizzare l'influenza delle deposizioni saline secondarie sui risultati dell'analisi chimica, si è proceduto alla sottrazione stechiometrica del sodio misurato con l'analisi SEM-EDS, comunque generalmente molto contenuto, dal contributo totale di Na_2O . Va, comunque, sottolineato che la presenza di cloro in un manufatto ceramico può essere considerata un indicatore di possibile contaminazione.

Nel caso di ambienti di giacitura terrestri, l'elemento che viene considerato più spesso come un indice di contaminazione del campione è il fosforo: le argille, infatti, contengono una concentrazione di P_2O_5 minore o uguale allo 0,3% (Fabbri *et al.*, 1994). L'alta concentrazione di questo elemento, a meno di una presenza di ossa o vivianite (Maritan & Mazzoli, 2004; Maritan *et al.*, 2009) all'interno del manufatto con

funzione di smagrante, è generalmente legata all'inquinamento del reperto. L'inquinamento può essere connesso con l'uso, ad esempio nel caso di urne cinerarie (Duma, 1972), oppure con l'ambiente di giacitura. In particolare, la presenza di fosforo nei terreni è legata all'utilizzo di fertilizzanti agricoli. Di conseguenza, la fissazione del fosforo nel corpo ceramico dipende sia dalla sua mobilizzazione da parte delle acque circolanti, sia dalla capacità del corpo ceramico di fissarlo. Già Freestone *et alii* (1985) avevano riscontrato il problema dell'inquinamento da fosforo proveniente dal terreno nelle ceramiche archeologiche. Fabbri *et alii* (1994), attraverso analisi di frazionamento del fosforo, hanno rilevato che, nel caso di impasti poveri di calcio, questo elemento è legato in maniera trascurabile al ferro e invece preferenzialmente correlato all'alluminio, mentre nel caso di impasti calcarei il fosforo è legato al calcio in competizione con l'alluminio.

Generalmente i fosfati si localizzano nelle microporosità del corpo ceramico e la loro concentrazione è maggiore per impasti porosi (Maritan *et al.*, 2009). La microstruttura della ceramica dipende anche dal grado di cottura del manufatto (Freestone *et al.*, 1985) e, di conseguenza, influenza la capacità di assorbire acqua. Fabbri *et alii* (1994), in particolare, ipotizzano che, a parità di condizioni, la concentrazione di fosforo possa essere inversamente proporzionale al grado di cottura del manufatto.

Tra i casi studio affrontati, le ceramiche provenienti dall'insediamento megalitico di Nuraghe Scalas presso Capo Ferrato (CA) presentano altissime concentrazioni di P_2O_5 dovute a contaminazioni dal terreno: l'analisi SEM-EDS ha permesso di verificare che il fosforo è legato all'alluminio, giacché gli impasti sono nella maggior parte poveri di calcio. Inoltre, è stato osservato che la concentrazione di fosforo diminuisce dalla superficie verso l'interno dello spessore del corpo ceramico, mentre, al contrario, non sembra esista una correlazione diretta tra la concentrazione del fosforo e la porosità dei campioni determinata con l'analisi dell'immagine.

Per quanto riguarda invece la natura dei fosfati, essendo stata verificata mediante analisi SEM-EDS la presenza di fosfati di alluminio all'interno del corpo ceramico si può ipotizzare, in accordo con Fabbri *et alii* (1994), che essa sia legata alla temperatura di cottura. Essendo stata accertata per questo gruppo di campioni una temperatura di cottura generalmente variabile dai 450°C ai 600°C e per alcuni (in particolare il campione CFS3 la cui struttura e composizione sono molto simili a quelle del campione CFS8 che contiene i fosfati di alluminio) addirittura inferiore o uguale a 450°C, si può ragionevolmente ipotizzare che le fasi argillose abbiano subito solo una parziale decomposizione, che non ha consentito la formazione di nuove fasi stabili. È, quindi, possibile che l'assorbimento di acque circolanti da parte degli impasti ceramici abbia dato origine a fasi amorfe ricche di alluminio in grado di legare il fosforo in esse contenuto. La presenza di fosforo deve essere quindi considerata un indice di probabile contaminazione del campione e ne va verificata l'origine poiché nel caso di studi di provenienza, l'uso di campioni con una composizione chimica alterata potrebbe essere fuorviante e portare a conclusioni errate.

Per quanto riguarda gli ambienti di giacitura desertici, va tenuto presente che le condizioni di giacitura variano in funzione dell'origine stessa del deserto, così che ognuno di essi può essere considerato un caso particolare di ambiente terrestre. Nel caso di deserti nei quali sono presenti facies evaporitiche, in particolare, le contaminazioni sono prevalentemente legate ai processi di salificazione dovuti alla presenza nel terreno di specie saline solubili.

Nei campioni analizzati, la presenza di sali solubili dovuti ad ambiente di giacitura desertico è stata riscontrata nelle ceramiche copte provenienti dall'area di Sohag in Egitto. In particolare, la contaminazione in questo caso era dovuta alla precipitazione di NaCl, la cui presenza è stata riscontrata sia negli impasti ceramici, sia sulla superficie dei campioni. Anche in questo caso, si è proceduto alla sottrazione del

sodio stechiometrico, calcolato in base alla quantità di cloro evidenziata dall'analisi SEM-EDS, dal contenuto di sodio totale rilevato al fine di ottenere la composizione chimica reale dei campioni.

Un'altra tipologia di alterazione post-deposizionale riscontrata nel corso delle analisi è la presenza di analcime nelle ceramiche a vernice nera provenienti da Capo Boeo (Marsala). Questo tipo di alterazione già riscontrata da Picon (1976), è stata ulteriormente studiata negli ultimi anni (Garrigós *et al.*, 2002; Schwedt *et al.*, 2006) e sembrerebbe essere connessa alla presenza di impasti calcarei altamente vetrificati. La fase vetrosa infatti conterrebbe una elevata quantità di potassio che, nel periodo di giacitura in ambienti di acque circolanti, può essere facilmente perso per lisciviazione; i materiali silicatici residui tenderebbero così a fissare il sodio con formazione di analcime, una zeolite sodica.

Nelle ceramiche di produzione campana da Capo Boeo, le analisi chimiche hanno confermato che si tratta di impasti poveri in calcio che, tuttavia, devono essere stati sottoposti ad alte temperature di cottura, come testimoniato dalla struttura vetrificata osservata al microscopio elettronico a scansione. Di conseguenza, si può ipotizzare che la fase vetrosa di neoformazione abbia subito l'alterazione verso la formazione dell'analcime, date le particolari condizioni di giacitura in ambiente marino costiero. È necessario comunque tenere in considerazione che, data la provenienza di queste ceramiche dalla Campania, la presenza di analcime potrebbe essere collegata a fasi mineralogiche proprie dell'argilla, che tuttavia non è stato possibile isolare al microscopio ottico data la depurazione spinta dell'impasto. Va segnalato, comunque che dalle analisi delle fasi mineralogiche di argille campane condotte da De Bonis (2011) questa componente mineralogica non risulta presente. Al contrario, le tracce di analcime riscontrate dall'analisi diffrattometrica delle anfore greco-italiche del relitto di Punta Romana e dei laterizi del relitto delle Antefisse, non sembrano essere correlabili direttamente con il descritto processo di alterazione post-deposizionale.

Infatti, all'interno del corpo ceramico di questo gruppo di campioni sono presenti componenti vulcaniche, le quali potrebbero a loro volta contenere analcime come componente primario. Di conseguenza, nel caso si rinvenga analcime all'interno di una ceramica, è necessario accertarne la composizione e la provenienza, in maniera da poter discriminare quello potenzialmente legato alla composizione propria della ceramica da quello prodotto dai processi di alterazione. È importante, inoltre, notare che l'alterazione post-deposizionale che porta alla formazione di analcime non interessa solamente la superficie dell'oggetto, ma coinvolge l'intero spessore della ceramica: di conseguenza, ciò può creare problemi interpretativi nel caso di datazioni mediante termoluminescenza, per le quali è necessario conoscere la quantità originaria di potassio presente nel manufatto (Schwedt *et al.*, 2006).

La determinazione dell'analcime, effettuata tramite analisi XRD, mette in condizione di ipotizzare la presenza di fenomeni di trasformazione degli impasti ceramici avvenuti nella fase di giacitura. Va sottolineato, però, che la sola analisi XRD non dà la certezza che l'analcime sia il risultato di un processo di alterazione, visto che tale minerale è presente nelle rocce vulcaniche da cui, spesso, derivano le frazioni utilizzate come smagranti. L'analisi XRD, quindi, va supportata con analisi petrografiche in sezione sottile e con una verifica puntuale della composizione dei materiali originari mediante confronto con le carte geologiche descrittive degli affioramenti delle aree di produzione. In ogni caso, avendo la disponibilità di una quantità di campione sufficiente, la conferma della presenza e dell'origine dell'analcime potrebbe essere indagata mediante analisi SEM-EDS di un frammento ceramico in frattura fresca, che consente di individuare le singole fasi cristalline e di determinarne la composizione elementare.

6.4. Determinazione della provenienza dei manufatti ceramici

La determinazione della provenienza dei materiali ceramici è il principale campo di applicazione delle analisi chimiche. Infatti, essa si basa sul cosiddetto “postulato di

provenienza" (Weigand *et al.*, 1977), secondo il quale la differenza tra due diversi giacimenti sarà sempre maggiore di quella riscontrabile all'interno dello stesso giacimento. Ogni giacimento può quindi essere considerato come caratterizzato da un *fingerprint*, che alcuni autori, tenendo conto della sua inevitabile variabilità interna, preferiscono definire *signature* (Santacreu, 2014). Tuttavia è possibile riscontrare alcuni fattori di disturbo rispetto a questa teoria, che possono creare dei problemi all'applicazione dell'analisi chimica.

Prime fra tutti, devono essere considerate le modificazioni apportate dal ceramista all'argilla di partenza in fase di lavorazione, modificazioni che possono comportare sia la depurazione attraverso procedimenti di decantazione o setacciatura, sia l'aggiunta di materiale estraneo in qualità di smagrante. Caratteristiche, da questo punto di vista, sono le ceramiche rinvenute nel sito di Nuraghe Scalas nelle quali è marcata la presenza di uno smagrante grossolano a composizione prevalentemente silicatica, o anche gli impasti ceramici di provenienza maghrebina del relitto arabo-normanno, nei quali era evidente l'aggiunta di una sabbia elaborata in ambiente desertico denunciata dalla presenza di quarzo eolico. In seguito a queste operazioni, quindi, la composizione risultante dell'impasto ceramico sarà differente da quella dell'argilla di partenza. Un risultato simile si può avere anche nel caso in cui vengano mescolate due argille differenti, come si è riscontrato in alcuni frammenti ceramici provenienti dall'insediamento protostorico di Longola di Poggiomarino. Inoltre, si deve anche tenere conto delle possibili modificazioni composizionali dovute all'uso o alle alterazioni post-deposizionali, come si è precedentemente discusso nel caso dei materiali ceramici provenienti dal sito di Nuraghe Scalas a Capo Ferrato, di quelli rinvenuti al Capo Boeo e di quelli di provenienza marina e desertica.

Ciò premesso, la determinazione della provenienza dei materiali ceramici può essere raggiunta seguendo due diversi criteri, comunque correlabili tra loro: il confronto tra i dati sperimentali e i dati composizionali di cave di argilla localizzate nelle aree

geografiche di interesse, oppure il confronto con le composizioni di manufatti di provenienza nota, presi come riferimento. Non va sottovalutato, infine, il contributo che possono dare i dati reperibili in bibliografia per tipologie ceramiche simili, quando essi siano direttamente confrontabili in termini di metodologie analitiche e precisione, con quelli ottenuti sperimentalmente nel corso delle indagini di laboratorio. Ad esempio, per mezzo del confronto dei dati di composizione ottenuti dall'analisi chimica condotta attraverso microanalisi EDS e i dati disponibili in bibliografia è stato possibile ipotizzare con buona certezza l'area di provenienza delle ceramiche a vernice nera del tipo Campana A rinvenute al Capo Boeo (Marsala), nonché quella di un frammento di ceramica marmorizzata, tipica della produzione toscana del XVI-XVII secolo, rinvenuto in Sardegna nei pressi della Torre spagnola di Cala Pira (CA).

Di fondamentale importanza si rivela quindi, da una parte l'inquadramento tipologico dei materiali in esame e dall'altra la disponibilità di materiale bibliografico di confronto, da cui isolare gruppi ceramici di riferimento. In particolare, riguardo questo argomento, si è riscontrata un notevole abbondanza di studi riguardanti la ceramica di epoca classica greca e romana dell'area del Mediterraneo, mentre invece si riscontra una grande carenza di bibliografia archeometrica riguardante le ceramiche del periodo che in questo lavoro è stato chiamato per comodità "di transizione", ovvero quelle arabo-africane datate tra il V e XII secolo D.C. Per quanto riguarda le ceramiche di epoca rinascimentale, come le maioliche, si nota al contrario un recente incremento degli studi scientifici al riguardo.

Come precedentemente accennato, uno dei fattori limitanti l'applicazione dell'analisi chimica negli studi di provenienza è la possibile alterazione, ad opera del ceramista, del materiale originario durante le varie fasi della produzione. Questo è particolarmente vero nel caso delle ceramiche di epoca preistorica, generalmente

caratterizzate da impasti ottenuti con aggiunta di una frazione smagrante grossolana, che va ad alterare la composizione dell'argilla di partenza.

Nel presente lavoro, per lo studio delle ceramiche preistoriche, l'analisi petrografica si è rivelata utile ai fini dell'attribuzione di una possibile provenienza dei manufatti. In particolare, la compatibilità tra la composizione delle argille disponibili in zona e le caratteristiche mineralogiche delle ceramiche provenienti dall'insediamento di Masseria Candelarò (FG) hanno permesso di ipotizzare diverse fonti di approvvigionamento delle materie prime. In alcuni casi, poiché i campioni contenevano una frazione smagrante costituita da sabbie calcaree, soltanto l'esame petrografico ha permesso di differenziare i manufatti ottenuti da argille alluvionali da quelli ottenuti a partire dalle cosiddette argille azzurre: inoltre, la presenza di vulcaniti molto arrotondate all'interno del corpo ceramico, attribuite al materiale argilloso di partenza e connesse con il complesso vulcanico del Vulture, confermerebbe l'utilizzo delle argille alluvionali affioranti lungo il corso del torrente Candelarò. I dati composizionali ottenuti dalle analisi chimiche, infine, hanno consentito di ipotizzare per la produzione di un ristretto numero di manufatti, l'utilizzo di argille non calcaree, le cosiddette "terre rosse" affioranti nelle colline immediatamente a nord-ovest del sito.

Analogamente, nel caso delle ceramiche provenienti dall'insediamento megalitico di Nuraghe Scalas presso Capo Ferrato (CA) la petrografia è stata fondamentale per differenziare gli impasti smagrati con frammenti di roccia granitica disgregata caratteristica della zona, da quelli smagrati con rocce affioranti in altre aree della Sardegna e, quindi, presumibilmente di importazione. È evidente che a queste conclusioni si perviene incrociando i dati sperimentali ottenuti con le differenti metodiche analitiche e col contemporaneo studio delle carte geologiche descrittive delle aree di interesse.

Anche nei casi in cui non è possibile stabilire un'area di provenienza e, quindi, una geologia di riferimento, come per esempio nel caso di materiali ceramici provenienti da relitti, l'individuazione delle tipologie di appartenenza e il confronto con i dati petrografici disponibili in letteratura può essere utile a definire le possibili aree di provenienza. Così è stato per le anfore greco-italiche del relitto di Punta Romana (CA), nonché per le Dressel 21 del relitto delle Antefisse (CA), per le quali il confronto dei dati sperimentali chimici e petrografici con quelli disponibili in bibliografia ha consentito di ipotizzare le rispettive aree di provenienza, come descritto in dettaglio nel capitolo 5.

6.5. Determinazione della temperatura di cottura

La determinazione della temperatura di cottura di un manufatto ceramico, anche detta *archeotermometria*, è uno degli aspetti più interessanti dello studio archeometrico delle ceramiche archeologiche.

Dal punto di vista operativo, a parte i metodi che si basano sulle proprietà di espansione termica del corpo ceramico, generalmente si indaga la presenza di particolari fasi che vengono definite “termometri mineralogici”. Infatti, la presenza o l'assenza di particolari fasi mineralogiche, quali residui di argilla, calcite o minerali di neoformazione, può rappresentare un indicatore della temperatura massima raggiunta dall'impasto in fase di cottura. Questo approccio è stato seguito anche nel corso del presente lavoro, affiancandolo con i dati ricavati dalle osservazioni in microscopia ottica in luce polarizzata ed elettronica in elettroni secondari. Per la determinazione delle fasi mineralogiche, inoltre, sono state utilizzate due tecniche: l'analisi termogravimetrica e la diffrazione a raggi X.

Per quanto riguarda l'analisi termica, essa è stata applicata sia a impasti calcarei, sia a impasti non calcarei. La presenza di calcite è stata identificata in maniera netta attraverso la perdita di peso nella regione di decomposizione dei carbonati (650-750°C), come la deidrossilazione dei minerali argillosi che si verifica tra 450 e 600°C.

La diffrazione a raggi X, oltre a evidenziare la presenza di minerali residui dell'impasto di partenza non trasformati a causa di temperature di cottura non troppo elevate, è in grado di identificare anche la presenza di minerali di neoformazione, come ad esempio la gehlenite, permettendo, così, di ipotizzare con maggiore precisione le temperature di cottura dei campioni. Tuttavia, l'interpretazione dei risultati delle analisi diffrattometriche dovrebbe essere effettuata confrontando i dati sperimentali con le osservazioni microscopiche, in maniera tale da identificare non soltanto la presenza di determinate specie mineralogiche, ma anche le loro caratteristiche peculiari.

Una prima informazione si ottiene, infatti, già osservando l'attività ottica della matrice: una matrice otticamente isotropa testimonia l'avvenuta vetrificazione del corpo ceramico e quindi il raggiungimento di temperature di cottura elevate (> 800-

850°C); al contrario, la presenza di attività ottica nella matrice fa supporre una bassa temperatura di cottura. La presenza della calcite andrebbe, inoltre, sempre verificata per via petrografica al fine di escludere la presenza di deposizioni secondarie che influenzano i valori degli step di temperatura raggiunti nel corso

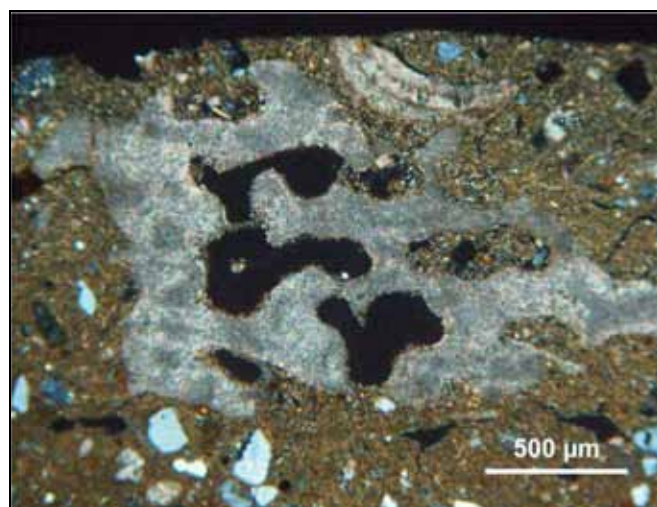


Figura 6.39. Parziale decomposizione della calcite nel campione proveniente da Masseria Candelaro (FG) MCO242. Osservazione in sezione sottile a polarizzatori incrociati – 40x.

dell'analisi termica e anche i risultati dell'analisi diffrattometrica. Dall'osservazione in sezione sottile è anche possibile evidenziare situazioni di parziale decomposizione della calcite (fig. 6.39), che possono contribuire a definire con maggiore precisione la temperatura di cottura.

Anche la microscopia elettronica a scansione in modalità elettroni secondari è un utile strumento per indagare le modificazioni strutturali del corpo ceramico e per definire le temperature di cottura raggiunte: una struttura lamellare del corpo ceramico testimonia la presenza residua di minerali argillosi e quindi il raggiungimento di temperature di cottura basse. Esempio è, a questo riguardo, la struttura microscopica del campione MPG15 riferibile a un tegame da fuoco

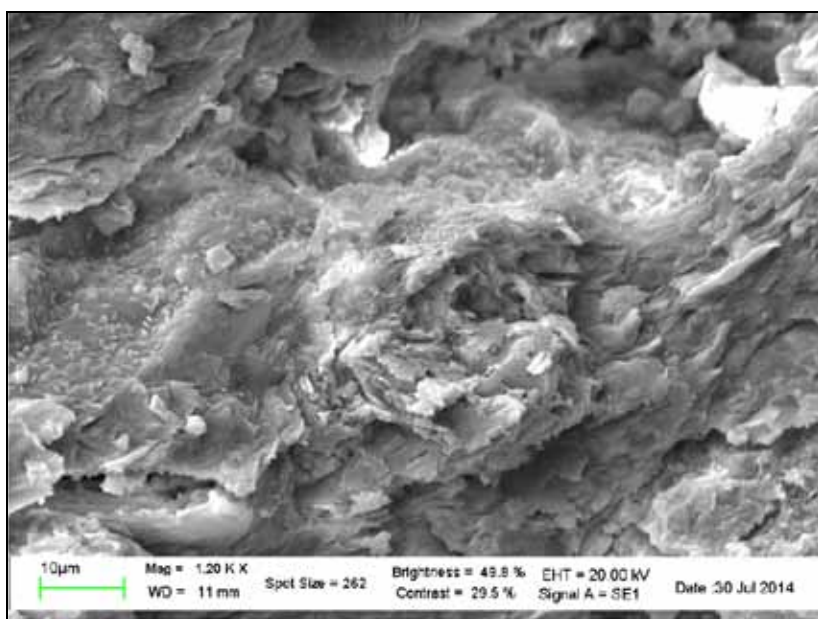


Figura 6.40. Immagine SEM in elettroni secondari in cui è visibile la struttura lamellare del campione MPG15 da Capo Boeo (Marsala).

rinvenuto in località Capo Boeo nella quale sono particolarmente evidenti le laminazioni prodotte dalla lavorazione e residue dalla cottura a bassa temperatura (fig. 6.40). Al contrario, la presenza di una struttura vetrificata è segno del raggiungimento di

temperature elevate, come si è verificato per il campione CAP19, pertinente a una maiolica del gruppo proveniente da Capena per il quale si è accertata per via diffrattometrica la presenza di gehlenite.

L'analisi SEM della microstruttura si è rivelata particolarmente utile nel caso di impasti non calcarei cotti ad alta temperatura, per i quali non era stato possibile individuare la presenza di minerali di neoformazione, ma nei quali poteva essere comunque osservata la vetrificazione del corpo ceramico. Anche in casi di questo tipo, caratterizzati da una generale scarsità di dati, risulta utile il confronto con i dati desunti dalla bibliografia, nell'ambito dei quali, spesso, si riscontrano casi di studio

descrittivi dei possibili sistemi di riferimento (ciò è vero soprattutto nei casi ove i dati analitici derivano da archeologia sperimentale).

6.6. Analisi dei residui

La ricerca della presenza di sostanze organiche sulla superficie dei materiali ceramici è stata affrontata in due casi studio distinti. In particolare, una prima metodologia impiegata a questo scopo è stata la fotografia in riflettanza ultravioletta, la quale si è rivelata di estrema utilità nelle indagini condotte sulle ceramiche dello Yortan al fine di mettere in evidenza i trattamenti superficiali subiti dai manufatti in fase di restauro. Nello specifico, trattandosi di operare su manufatti integri, l'impiego di questa tecnica ha permesso sia di effettuare i prelievi in aree non interessate dal restauro, sia di identificare la presenza in superficie delle sostanze organiche applicate come protettivi (la fluorescenza gialla registrata dalle immagini in luce UV, infatti, confermava la presenza di un sottile film di resine presumibilmente attribuibili a gommialacca), la cui natura può essere determinata in seguito attraverso l'applicazione tecniche analitiche strumentali più specifiche.

L'analisi dei residui organici in senso stretto, così come è intesa in ambito archeologico, è stata invece effettuata su un solo campione nell'intento di caratterizzare la natura di uno spesso strato all'apparenza carbonioso presente all'interno di un frammento di anfora. L'indagine era stata espressamente richiesta dall'archeologo responsabile dello scavo che intendeva chiarire la funzione del manufatto, oltre ad avere conferma della sua produzione in area orientale del Mediterraneo.

Nella scelta dell'analisi da effettuare si è tenuto conto dei seguenti parametri:

- la minima invasività;
- la disponibilità della strumentazione;
- le informazioni ottenibili;
- il costo dell'analisi.

Si è privilegiato, in questo caso, un metodo analitico abbastanza economico, che prevedesse il prelievo di una piccola quantità di campione e che potesse essere utile sia per l'identificazione delle sostanze organiche, sia di quelle inorganiche: la scelta è quindi ricaduta sulla spettroscopia FTIR-ATR.

Attraverso questo tipo di analisi è stato possibile determinare con un buon grado di accuratezza la natura dello strato nero, identificato come una miscela a base di colofonia del tutto analoga a quelle utilizzate in antichità per l'impeciatura delle anfore da liquidi (Meucci, 1993). L'attenta lettura dello spettro ha inoltre permesso di evidenziare tracce di retene e di tartrati, la cui presenza ha dato la possibilità di confermare la destinazione d'uso del manufatto e l'origine dell'impeciatura. Il retene, infatti, è considerato un *marker* dei residui di distillazione delle resine di pino da cui era ottenuta la colofonia, mentre i tartrati sono da attribuire a residui del vino contenuto nell'anfora. Ciò confermerebbe che si tratti di un'anfora adibita al trasporto del vino.

I risultati conseguiti su questo campione hanno dimostrato che la metodologia analitica scelta ben si presta allo studio dei residui aderenti a frammenti ceramici di scavo, purché questi siano presenti in quantità consistente e non siano stati manipolati dopo l'estrazione dallo strato di giacitura.

6.7. Analisi dei rivestimenti e delle decorazioni

L'analisi dei rivestimenti ceramici ha preso in considerazione, ove presenti, sia i rivestimenti argillosi, come vernici e ingobbi, sia i rivestimenti vetrosi, come gli smalti e le vetrine, i quali sono stati trattati approfonditamente nel paragrafo 6.1.

Nel caso dei rivestimenti argillosi, l'analisi ottica in sezione sottile abbinata alla microscopia elettronica a scansione accoppiata con la microanalisi EDS ha permesso di ricavare sufficienti informazioni sulla composizione dei rivestimenti indagati. A questo proposito si possono citare le patine delle ceramiche a vernice nera oppure gli ingobbi decorati delle ceramiche copte egiziane o delle ceramiche Omayyadi: in

questi casi si registra solitamente l'impiego di argille differenti rispetto al corpo ceramico sottostante applicate dopo l'essiccazione del manufatto.

Un particolare tipo di lavorazione è stato inoltre messo in evidenza nel caso dell'ingobbio applicato sulla ceramica marmorizzata proveniente dalla Torre Spagnola di Cala Pira (CA), in cui ingobbi di consistenza liquida sono stati lavorati per ottenere un effetto di imitazione del marmo.

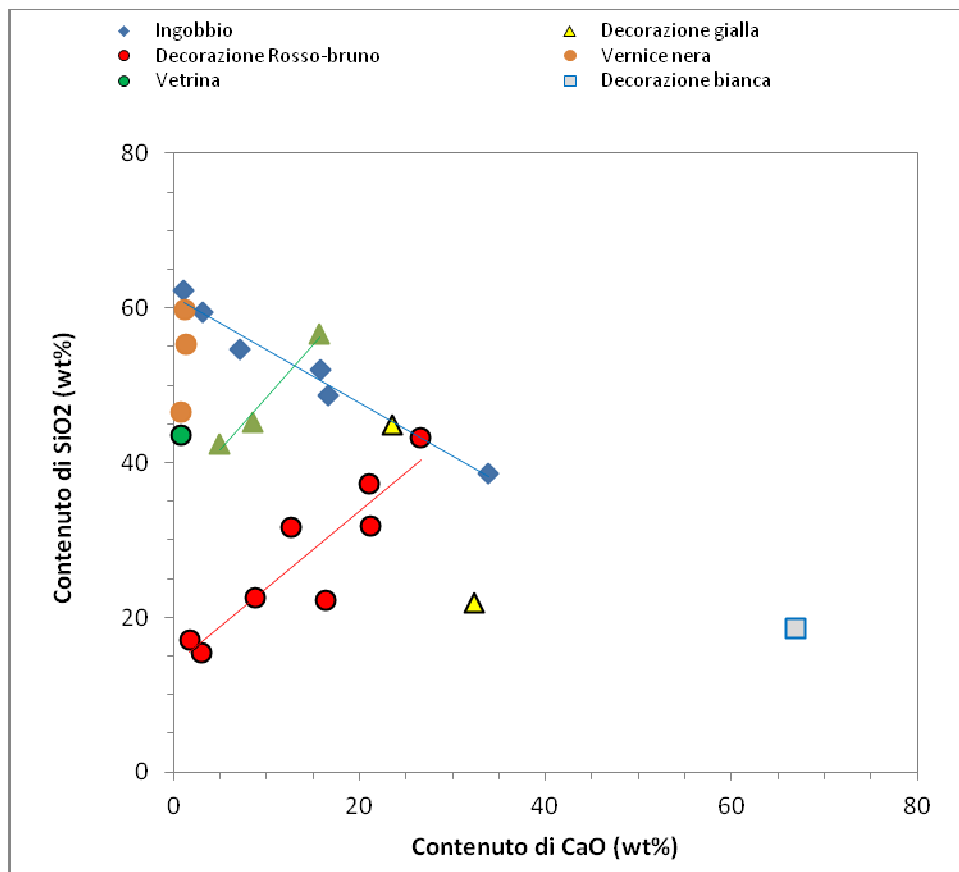


Figura 6.41. Distribuzione di ingobbi, vetrine e decorazioni in funzione del contenuto di SiO_2 e di CaO .

Mettendo a confronto i diversi campioni prendendo in considerazione la abbondanza di SiO_2 in funzione di quella di CaO (fig. 6.41) si verifica che alcuni dei campioni classificati come decorazione sulla base delle osservazioni macroscopiche, di fatto rientrano nella categoria degli ingobbi chiari, ovvero di quelli che hanno un contenuto medio di CaO pari al 9,7% e giacenti in un insieme che ha una correlazione lineare abbastanza buona. Una distribuzione simile, ma con un andamento diverso, hanno i campioni di ingobbio per i quali si verifica che il rapporto tra le

concentrazioni degli ossidi di silicio e di calcio varia con un rapporto quasi lineare tanto che l'insieme di appartenenza di questi impasti è rappresentato da una retta con un alto grado di correlazione. Esaminando puntualmente i campioni che compongono l'insieme, comunque, si vede che questi strati di finitura sono stati ottenuti a partire da argille di diversa origine e composizione (dalle calciche alle silicatiche), alcune addirittura con una possibile presenza di caolinite visto il loro elevato contenuto di alluminio.

Un terzo insieme nettamente separato dai due precedenti è quello che raggruppa le decorazioni rosse e rosso-brune, le quali risultano allineate in ragione di un contenuto crescente di SiO_2 e di CaO , ancora una volta con un buon grado di correlazione. Gli impasti di questo insieme sono, però, caratterizzati dall'avere un contenuto di ossidi di ferro decisamente elevato e che varia in funzione del grado di purezza della miscela utilizzata per la decorazione. È, però, anche vero che in tutti i casi il pigmento è stato applicato in miscela con argilla liquida (probabilmente per aumentare il potere di adesione al biscotto), ma anche che le argille sono di origine diversa appartenendo alcune alla classe delle argille calcaree e altre a quella delle terre silicatiche.

Le decorazioni bianche e gialle, peraltro in numero talmente basso da non consentire una loro valutazione statistica, si dispongono nel campo di esistenza degli impasti di finitura in modo del tutto casuale, ma sempre in funzione o del contenuto di ossido di calcio, che nel campione MNJ1 raggiunge il 70% circa confermando l'uso della calcite per la decorazione bianca, o di quello di entrambe i componenti e del ferro quale agente cromoforo.

Una distribuzione del tutto particolare hanno le decorazioni a vernice nera, le quali, indipendentemente dall'area geografica di produzione (due sono relative a ceramiche nepalesi e una alla ceramica Campana A di Capo Boeo) mostrano di essere state ottenute a partire da argille totalmente silicatiche molto depurate (il contenuto medio

di ossido di alluminio è di poco superiore al 26%) cotte in atmosfera riducente in modo da favorire la formazione di ossidi di ferro neri, quali la magnetite.

Del tutto simile in quanto a composizione relativa di SiO_2 e di CaO , infine, risulta essere la vetrina del frammento di ceramica marmorizzata toscana (CPT1) che è praticamente priva di ossido di calcio e con un bassissimo contenuto di ossidi di ferro. Tuttavia, con un contenuto del 43% di ossido di piombo, il quale in questo caso agisce da fondente e le consente di avere la trasparenza necessaria a esaltare il colore della decorazione rossa e bianca della superficie sottostante, questo tipo di rivestimento va ascritto tra quelli di natura vetrosa.

Bibliografia

- Alexopoulou, A., Liaros, N., Panagopoulou, A., Kaminari, A. (2010, September). *False colour infrared imaging as a tool for the study of pigments used in ceramics from areas within the Mediterranean basin*. In IIC Congress 2010: "Conservation and the Eastern Mediterranean", September 19-24, Istanbul, Turkey.
- Cartechini, L., Rosi, F., Miliani, C., D'Acapito, F., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2011). Modified Naples yellow in Renaissance majolica: study of Pb-Sb-Zn and Pb-Sb-Fe ternary pyroantimonates by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2500-2507.
- Chiarantini, L., Gallo, F., Rimondi, V., Benvenuti, M., Costagliola, P., & Dini, A. (2014). Early Renaissance Production Recipes for Naples Yellow Pigment: A Mineralogical and Lead Isotope Study of Italian Majolica from Montelupo (Florence). *Archaeometry*, 57 (5), 879-896.
- Colomban, P. (2003). Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of non-crystalline solids*, 323(1), 180-187.
- Colomban, P., Tournie, A., & Bellot-Gurlet, L. (2006). Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(8), 841-852.
- Dal Sasso, G., Maritan, L., Salvatori, S., Mazzoli, C., & Artioli, G. (2014). Discriminating pottery production by image analysis: a case study of Mesolithic and Neolithic pottery from Al Khiday (Khartoum, Sudan). *Journal of Archaeological Science*, 46, 125-143.
- De Bonis, A. (2011). *Caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica di argille campane quali materie prime per produzioni ceramiche d'interesse archeologico*. Università degli Studi di Catania in consorzio con Università degli studi di Napoli Federico II, Tesi di dottorato.
- Di Caprio, N. C. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine* (Vol. 2). L'Erma di Bretschneider.
- Duma, G. (1972). Phosphate Content of Ancient Pots as Indication of Use, in *Current Anthropology*, 13, 1, pp. 127-130.
- Eramo, G., Aprile, A., Muntoni, I. M., & Zerboni, A. (2014). Textural and Morphometric Analysis Applied to Holocene Pottery from Takarkori Rock Shelter (SW Libya, Central Sahara): A Quantitative Sedimentological Approach. In *Archaeometry*, 56(S1), 36-57.
- Fabbri, B., Guarini, G., Arduino, E., Coghe, M. (1994). Significato del fosforo nei reperti ceramici di scavo, in Burrigato, F., Grubessi, O., Lazzarini, O., Editors, *Atti 1st European Workshop on Archaeological Ceramics*, Roma, pp. 183-192.

- Freestone, I. C., Meeks, N. D., & Middleton, A. P. (1985). Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach. *Archaeometry*, 27(2), 161-177.
- Garrigós, J., Mommsen, H., & Tsolakidou, A. (2002). Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry*, 44(2), 187-198.
- Maritan, L., Angelini, I., Artioli, G., Mazzoli, C., Saracino, M. (2009). Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy), in *Journal of Cultural Heritage*, 10, pp. 144-151.
- Maritan, M., Mazzoli, C. (2004). Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial, in *Archaeometry*, 46,4, pp. 673-683.
- Matthew, A. J., Woods, A. J., & Oliver, C. (1991). Spots before the eyes: new comparison charts for visual percentage estimation in archaeological material. In Middleton, A., Freestone, I. (Eds). *Recent developments in ceramic petrology*. British Museum Publication, pp. 211-63.
- Meucci, C. (1993). *Il relitto di Torre Flavia a Ladispoli*, *Bollettino di Archeologia subacquea*, 0, pp. 17-61.
- Meucci, C. (2012). Materiales y metodologías para la conservación en arqueología subacuática, in: Mocchegiani Carpano C. e Meucci C., *Arqueología en agua y conservación*, 117-290.
- Middleton, A. P., Freestone, I. C., & Leese, M. N. (1985). Textural analysis of ceramic thin sections: evaluation of grain sampling procedures. *Archaeometry*, 27(1), 64-74.
- Montana, G., Randazzo, L., Belfiore, C. M., La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., De Francesco, A. M., ... & Di Stefano, V. (2014). An original experimental approach to study the alteration and/or contamination of archaeological ceramics originated by seawater burial. *Periodico di Mineralogia*, 83(1), 89-120.
- Picon, M. (1976). Remarques préliminaires sur deux types d'altération de la composition chimique des céramiques au cours du temps. *Figlina. Documents du Laboratoire de Céramologie de Lyon Lyon*, 1, 159-166.
- Roduit, N., (2012). *JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images*. Version 1.2.7. <http://www.jmicrovision.com>.
- Rosso, A. (1987). *Introduzione all'archeologia delle acque*. Pordenone.
- Santacreu, D. A. (2014). *Materiality, Techniques and Society in Pottery Production: The Technological Study of Archaeological Ceramics through Paste Analysis*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Schwedt, A., Mommsen, H., & Zacharias, N. (2004). Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples*. *Archaeometry*, 46(1), 85-101.

- Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., & Garrigós, J. B. I. (2006). Alalcime crystallization and compositional profiles—comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery*. *Archaeometry*, 48(2), 237-251.
- Secco, M., Maritan, L., Mazzoli, C., Lampronti, G. I., Zorzi, F., Nodari, L., ... & Mattioli, S. P. (2011). Alteration processes of pottery in lagoon-like environments. *Archaeometry*, 53(4), 809-829.
- Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., & Mellini, M. (2003). Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3), 199-210.
- Weigand, P. C., Harbottle, G., & Sayre, E. V. (1977). Turquoise sources and source analysis: Mesoamerica and the southwestern USA. *Exchange systems in prehistory*, 15-34.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 377-392.
- Zucchiatti, A., Bouquillon, A., Katona, I., & d'Alessandro, A. (2006). The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance*. *Archaeometry*, 48(1), 131-152.

Capitolo 7

Proposte di linee guida

Con l'affermazione dell'archeometria nel mondo archeologico e storico, è sempre più evidente che la richiesta di analisi strumentali non è sempre commisurata alla comprensione degli aspetti specifici del reperto. La presente ricerca nasce con l'obiettivo specifico di interfacciare le indagini scientifiche con l'ampia panoramica di casistiche che si presentano nello svolgere lo studio archeometrico delle ceramiche. Ciò ha permesso di sottoporre a verifica analitica l'applicabilità e l'efficacia di numerose metodologie, tradizionali e non, al fine di ottenere informazioni sui materiali, le tecniche di produzione e le tecnologie impiegate nella realizzazione dei manufatti analizzati.

L'attento studio della bibliografia disponibile, non intendendo con questo soltanto la letteratura scientifica, ma anche quella archeologica e le fonti antiche, anche se è di fondamentale importanza per comprendere molti aspetti legati alla tipologia, provenienza e tecnologia del reperto, ha altresì messo in evidenza la mancanza di completezza nella definizione dei singoli aspetti legati alla materia ceramica. Lo studio archeometrico dei manufatti ceramici, in ogni sua declinazione, si è così in primo luogo configurato come una ricerca interdisciplinare che deve essere portata avanti *in primis* dallo stesso archeometra, ma sempre in condivisione con gli archeologi e le altre professionalità coinvolte nel lavoro.

La scelta di affrontare differenti gruppi di prodotti ceramici, analizzando materiali databili dalla preistoria al rinascimento, ha permesso un approccio metodologico su differenti tipologie di impasti e tecnologie di produzione, e conseguentemente di evidenziare vantaggi e limiti della varie tecniche analitiche applicate allo studio di questi materiali. Dal punto di vista metodologico, ciò ha consentito di ottenere informazioni utili per lo sviluppo di differenti strategie analitiche che, nel perseguimento dell'obiettivo prefissato, tenessero conto della natura propria del campione e delle modificazioni che esso poteva aver subito nel corso della sua giacitura. E' stato, così, possibile evidenziare i pur minimi cambiamenti nella composizione chimica e mineralogica dovuti alle differenti giaciture dei reperti e come questi cambiamenti influiscano sulla affidabilità dei dati analitici quando si vogliano fare studi sulle aree di provenienza.

Attraverso lo studio di reperti omologhi, ma di epoche differenti, è stato possibile, inoltre, ripercorrere la lenta evoluzione dei materiali ceramici, nonché osservare come a una variabilità enorme nel caso dei campioni di epoca preistorica, corrisponda infine una certa standardizzazione delle produzioni, in particolare con l'avvento della maiolica nel Rinascimento.

7.1. Linee guida per lo studio archeometrico di ceramiche

Le linee guida formalizzate dopo la disamina critica dei dati ottenuti con diverse metodologie strumentali e sulla base delle esperienze accumulate e dei risultati ottenuti nel corso del lavoro di dottorato, possono essere considerate come proposte per lo studio archeometrico delle ceramiche. Tali proposte, però, non devono essere intese come vincolanti, bensì come una indicazione di massima delle "sequenze analitiche tipo" da poter applicare nello studio dei materiali ceramici, fermo restando la possibilità di operare scelte funzionali diverse nell'ambito delle metodologie analitiche disponibili. Va, inoltre, considerato che per perseguire un particolare obiettivo, ovvero per acquisire dati conoscitivi di maggiore dettaglio e precisione, è sicuramente possibile fare ricorso a tecniche analitiche più raffinate, tenendo sempre

presente che lo sviluppo futuro delle tecnologie può mettere a disposizione nuove metodiche analitiche.

In ogni caso, essendo molto ampio il panorama dell'archeometria dei materiali ceramici, è necessario prendere in considerazione separatamente le problematiche generalmente connesse con lo studio della ceramica archeologica, quali la definizione delle caratteristiche dell'impasto e dei rivestimenti, la determinazione delle temperature di cottura e gli studi di provenienza; non saranno, invece, trattati i metodi di datazione, poiché questo argomento non è stato affrontato nella ricerca.

7.1.1. Analisi dei rivestimenti

Da un punto di vista generale, i rivestimenti possono essere sommariamente divisi sulla base della loro composizione in argillosi e vetrosi, ma la loro caratterizzazione può essere agevolmente ottenuta applicando le sequenze analitiche schematizzate nella figura 7.1.

Come illustra il diagramma di flusso proposto, è possibile seguire due linee analitiche di cui quella che si avvale di tecniche non distruttive consente di ottenere risultati limitati, ma estremamente precisi e in maniera oltremodo economica. In questo caso, infatti, sia ricorrendo all'analisi XRF delle superfici, sia alla riflettografia IR e alla successiva elaborazione delle immagini con tecniche di *imaging* IR-FC, si ottiene la sola identificazione dei cromofori presenti negli strati di decorazione. Si tratta, indubbiamente, di un'informazione utile e necessaria per la caratterizzazione delle decorazioni di oggetti dai quali non è possibile estrarre campioni per le analisi micro-invasive, ma comunque non sufficiente a caratterizzare gli strati di finitura dal punto di vista della composizione e della tecnologia.

Per giungere a questo risultato, infatti, è necessario poter disporre di campioni microscopici che però contengano tutti gli elementi che compongono gli strati di finitura, dall'ingobbio, alle decorazioni policrome, fino alla vetrina. La prima indagine da eseguire è quella petrografica in sezione sottile che mette in condizione di stimare lo spessore e le caratteristiche ottiche degli strati di finitura, tra cui l'eventuale presenza di residui di sabbia. Contemporaneamente, sulla sezione lucida

speculare possono essere eseguite sia analisi SEM-EDS, sia analisi micro Raman, preferibilmente in sequenza al fine di acquisire il maggior numero possibile di dati.

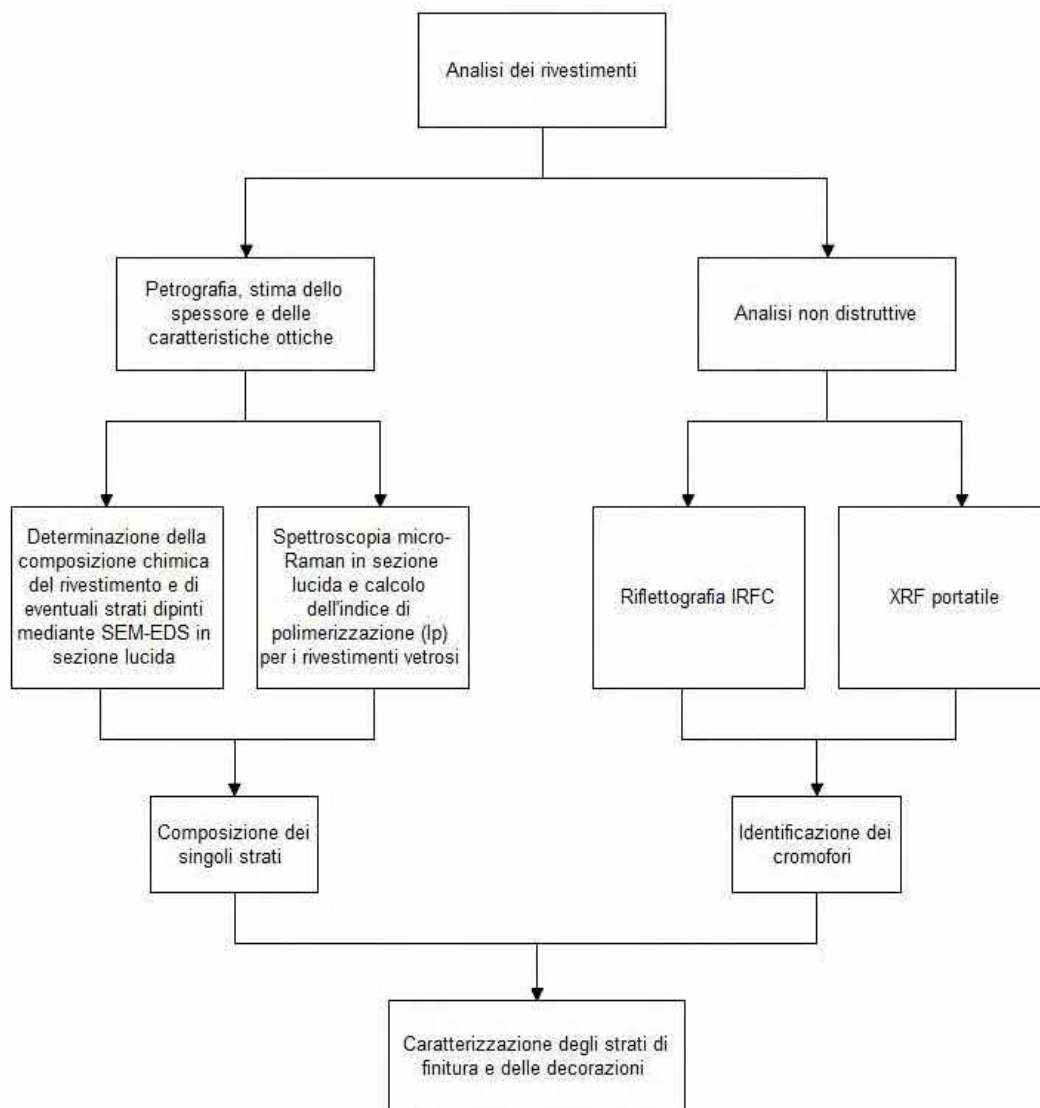


Figura 7.1. Diagramma di flusso riguardante lo studio dei rivestimenti.

La composizione chimica elementare dedotta dall'analisi EDS mette in condizione di stabilire la natura dei singoli strati e di identificare i pigmenti eventualmente utilizzati per la decorazione, e inoltre consente di identificare gli elementi traccianti dei singoli strati la cui conoscenza è necessaria per la definizione delle tecnologie di produzione, in particolare consente di definire la natura dei fondenti (composti a base di piombo, alcali, ecc.), nonché di eventuali opacizzanti, applicando gli stessi

concetti validi per lo studio dei vetri. Mediante l'osservazione SEM, inoltre, si possono determinare gli spessori medi degli strati così da poterli confrontare con quelli dedotti dall'analisi in microscopia ottica.

L'analisi di spettroscopia micro-Raman eseguita sulla stessa sezione lucida, infine, fornisce dati puntuali sulla natura dei singoli composti utilizzati nelle decorazioni contribuendo a convalidare quanto determinato con le indagini non distruttive o di composizione elementare. Quest'ultima tecnica mette in condizione inoltre di determinare l'indice di polimerizzazione (I_p) degli strati vetrosi, il quale permette di ottenere tra l'altro una stima delle temperature di cottura raggiunte per fissare gli strati vetrosi di finitura.

7.1.2. Caratterizzazione dell'impasto ceramico e delle tecnologie di lavorazione

Le procedure necessarie per la definizione della composizione di un impasto ceramico sono articolate e richiedono l'interpretazione di informazioni e dati numerici difficilmente correlabili in semplici tabelle. Essendo questo un materiale molto complesso e le tecniche applicabili molteplici, è utile presentare l'intero iter analitico attraverso schematizzazioni che ne permettano una comprensione immediata e completa. Per la caratterizzazione dell'impasto ceramico, pertanto, una possibile schematizzazione è riportata nella figura 7.2.

Appare basilare una preliminare descrizione delle caratteristiche macroscopiche dell'impasto, per la quale è possibile utilizzare il lessico proposto dalle raccomandazioni NORMAL 15/84. A questa va associata una definizione univoca del colore, per la quale si ritiene necessaria l'esecuzione di una analisi colorimetrica, più che l'identificazione con le *soil chart* della componente Munsell del colore.

Per quanto riguarda la caratterizzazione del corpo ceramico è possibile seguire parallelamente due vie, quella della determinazione della composizione mineralogica e quella della determinazione della composizione chimica, che portano ambedue alla classificazione dell'impasto ceramico, sia pure su basi differenti, ma che, unite, concorrono alla classificazione univoca del prodotto ceramico.

In ogni caso, l'utilizzo dell'analisi petrografica in sezione sottile è fondamentale per ottenere informazioni sulle componenti dell'impasto e le tecniche di lavorazione. In particolare, con l'osservazione in sezione sottile si può individuare la presenza di uno smagrange, ma anche la miscelazione di due differenti argille. Inoltre, attraverso l'osservazione dell'orientazione dei clasti e delle porosità è possibile riconoscere il tipo di lavorazione utilizzata: al tornio, al colombino oppure la tecnica dello stampo. Mediante tecniche di analisi dell'immagine è anche possibile ricavare informazioni quantitative sulla porosità e sulla granulometria del corpo ceramico riuscendo a determinare, con vari gradi di approfondimento, sia la distribuzione dei clasti dello smagrange in funzione delle dimensioni o della forma dei grani, sia i fattori di forma della porosità all'interno dell'impasto.

L'analisi petrografica, quindi, consente di ottenere una visione d'insieme delle caratteristiche del corpo ceramico e appare quindi insostituibile per raggiungere la classificazione mineralogico-petrografica di un impasto ceramico.

É evidente che l'affiancare all'analisi petrografica in sezione sottile l'analisi di diffrazione a raggi X consente di raggiungere una più precisa determinazione delle fasi mineralogiche presenti nel campione, con particolare riferimento ai composti di neoformazione, la cui presenza/assenza fornisce informazioni utili alla definizione del processo tecnologico di produzione della ceramica, nonché ai composti generati dalle interazioni con l'ambiente di giacitura nella fase post-deposizionale, la cui presenza può limitare la precisione nella determinazione della provenienza.

In parallelo alla determinazione della composizione mineralogica, un impasto ceramico andrebbe indagato anche per determinarne la composizione chimica, conoscenza fondamentale per consentire la classificazione della ceramica su base composizionale. Le tecniche applicabili per raggiungere questo risultato sono molteplici, ma soltanto alcune di esse sono riportate nel diagramma in figura 7.2 in quanto ritenute quelle di più immediata applicazione e maggiormente funzionali all'ottenimento di dati ripetibili e direttamente confrontabili con quelli eventualmente reperti nella bibliografia scientifica di riferimento.

Dalle indagini condotte si è verificato che la composizione chimica determinata mediante analisi SEM-EDS sulle polveri è un elemento fondamentale per la comparazione dei diversi impasti e per la loro suddivisione in gruppi rappresentativi. Inoltre, i dati sperimentali della composizione in ossidi possono essere messi in relazione con quelli di colorimetria consentendo una verifica quantitativa dell'incidenza della composizione dell'argilla di partenza, della natura della frazione smagrante e della stessa tecnologia di produzione (soprattutto delle condizioni di cottura) sulle caratteristiche morfologiche dell'impasto.

Per contro, si è verificato che l'analisi XRF portatile, anche se non distruttiva e di facile applicazione su manufatti dai quali non è possibile estrarre campioni per le analisi microinvasive e distruttive, se applicata alla caratterizzazione chimica dell'impasto ceramico risente della variabilità in termini granulometrici e tessiturali del corpo ceramico, oltre a non consentire la determinazione degli elementi leggeri e, in ogni caso, la determinazione quantitativa delle componenti individuate.

Di maggiore utilità, anche se di più difficile esecuzione, sono le analisi XRF da banco e ICP-MS che consentono la determinazione quantitativa degli elementi costituenti l'impasto ceramico, ivi compresi quelli in tracce. Come si è potuto constatare dalle analisi ICP-MS di un ristretto gruppo di campioni di epoca romana imperiale (Meucci, 2004), e come peraltro risulta dalla letteratura scientifica disponibile sull'argomento, mettendo a confronto la composizione dell'impasto ceramico con quella delle argille e degli smagranti provenienti dalle aree geografiche che si ipotizza rappresentino quella di produzione dei manufatti, si ha la possibilità di pervenire all'identificazione univoca addirittura delle cave di provenienza. Il successivo confronto di questi dati sperimentali con quelli dedotti dall'analisi petrografica darà la certezza dell'identificazione della provenienza dei singoli manufatti indagati.

Le tecniche analitiche di analisi elementale consentono di definire una classificazione composizionale degli impasti, che, accoppiata alla classificazione mineralogico-petrografica, porterà alla completa caratterizzazione della ceramica.

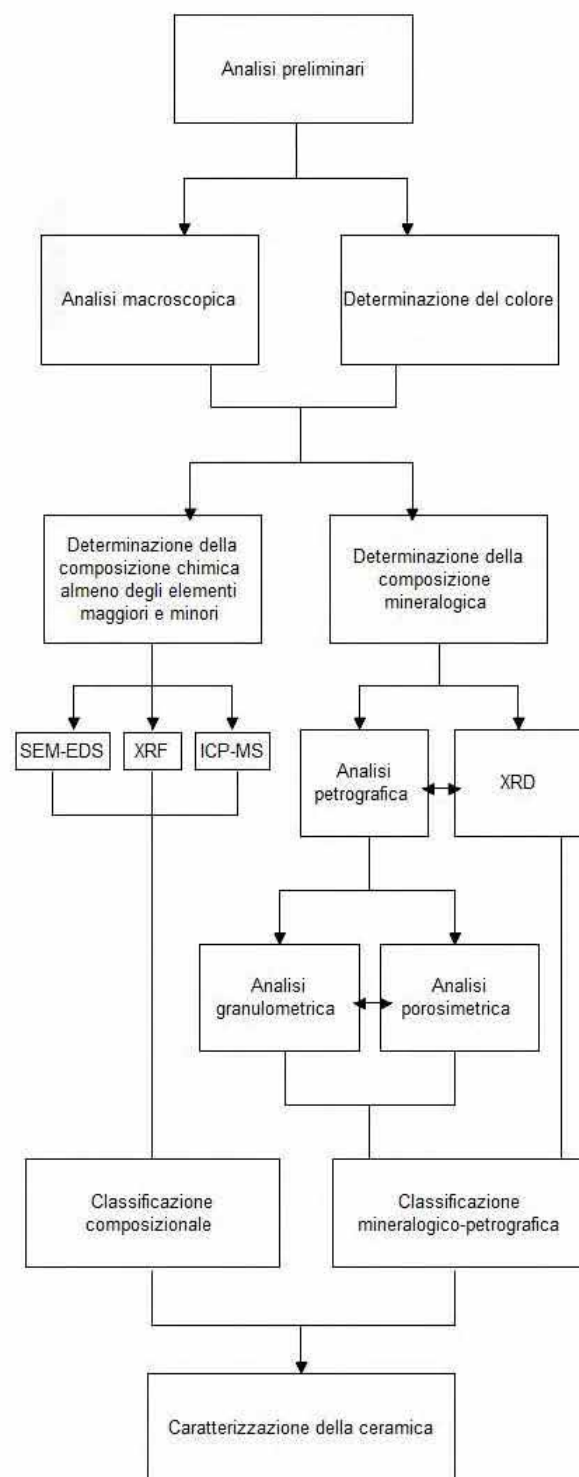


Figura 7.2: Diagramma di flusso per la determinazione della composizione del corpo ceramico.

7.1.3. Determinazione della temperatura di cottura

La procedura per la determinazione della temperatura di cottura di un manufatto può essere schematizzata come riportato in figura 7.3.

Lo schema proposto rappresenta il flusso logico di una procedura che si basa sull'utilizzo dei cosiddetti "termometri mineralogici", ovvero di procedimenti deduttivi basati sulla presenza o assenza di particolari fasi mineralogiche.

Il primo passo può essere rappresentato già dall'analisi petrografica in sezione sottile che mette in condizione di individuare le caratteristiche significative della matrice del corpo ceramico. Infatti, una matrice isotropa indica l'assenza di fasi cristalline residue e, quindi, il raggiungimento di temperature di cottura superiori agli 800°C circa, alle quali si verifica la vetrificazione dell'impasto.

Al contrario, una matrice otticamente attiva testimonia la presenza di fasi cristalline residue e di conseguenza il raggiungimento di una temperatura di cottura inferiore a quella di decomposizione della calcite, se questo composto è presente, ovvero a quella delle fasi argillose, se se ne evidenzia la presenza nella tessitura del corpo ceramico. In ogni caso, sembra accertato che il valore della temperatura raggiunto nella fase di cottura è tanto minore quanto maggiore è l'attività ottica.

Nel caso di una matrice otticamente attiva, si procederà quindi indagando la possibile presenza di fasi argillose all'interno del corpo ceramico mediante l'applicazione di analisi termiche, di analisi di diffrazione XRD oppure di spettroscopia FTIR.

Nel caso in cui siano presenti fasi argillose residue, escludendo possibili inquinamenti del campione, si può con buona probabilità supporre una temperatura di cottura inferiore ai 450-550°C.

Qualora, invece, si riscontrasse l'assenza delle fasi argillose, si procederà alla ricerca di calcite, la cui presenza indica temperature di cottura inferiori a 650-750°C. È importante sottolineare che ambedue queste informazioni sono dedotte dal tracciato sperimentale dell'analisi termica.

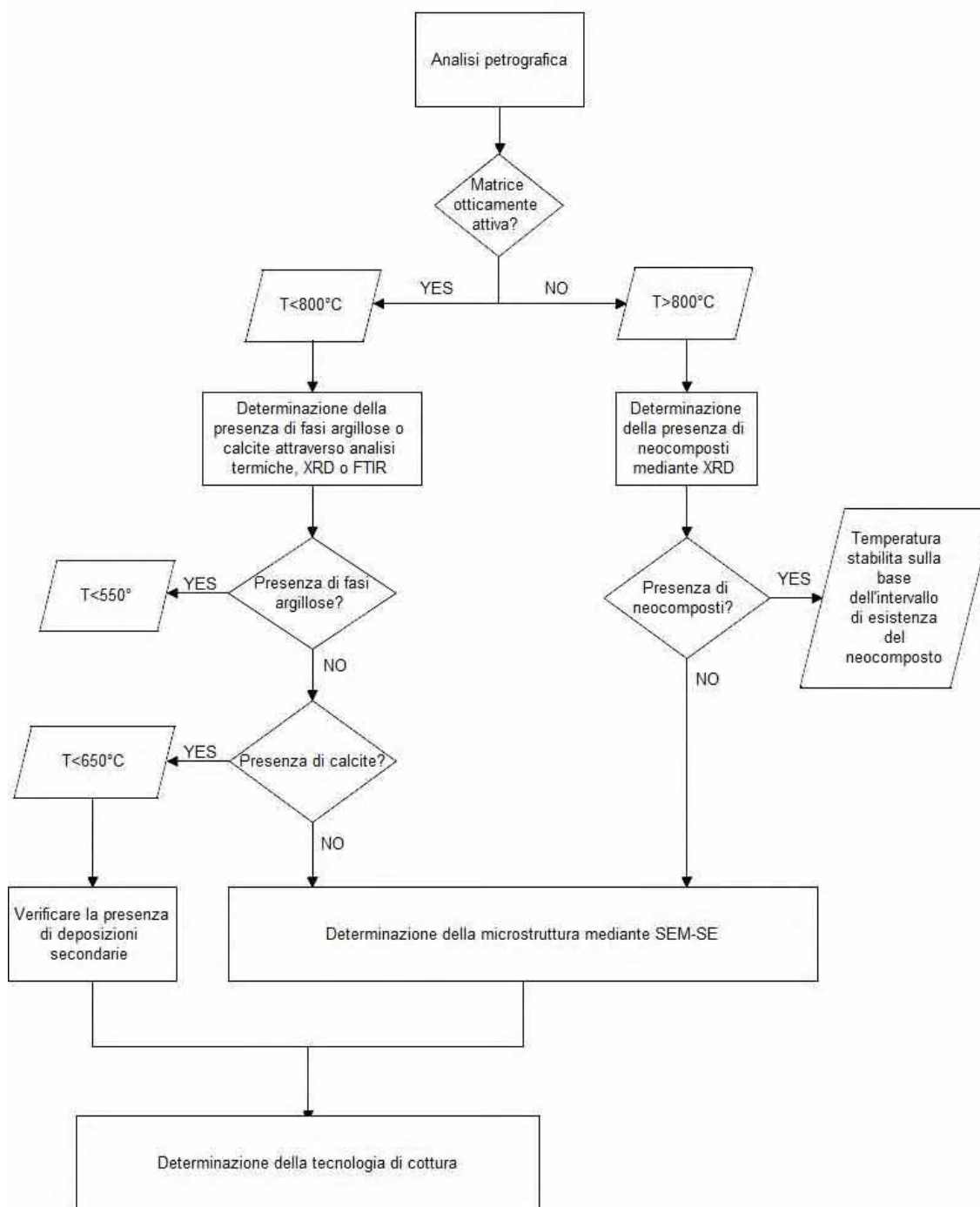


Figura 7.3. Diagramma di flusso per la determinazione della temperatura di cottura.

Nel caso di presenza di calcite accertata con l'analisi termica, si farà ricorso al confronto con i dati petrografici, così da potere stabilire la natura della calcite rilevata: in particolare, è importante poter identificare la presenza di calcite di deposizione secondaria, che inficerebbe l'interpretazione del risultato analitico, oppure la presenza di calcite parzialmente decomposta o fantasmi di calcite, che con

la loro presenza possono contribuire a fare una stima più precisa della temperatura cui il manufatto è stato sottoposto.

Nel caso si riscontri una assenza di calcite, potrebbe essere utile osservare la microstruttura del corpo ceramico mediante una analisi di microscopia elettronica a scansione in modalità di elettroni secondari (SEM-SE), al fine di identificare sia la eventuale formazione di fasi vetrificate, sia la presenza di particolari indicatori mineralogici della temperatura raggiunta durante la cottura, quali sono i composti di neoformazione.

Nel caso di riscontrata isotropia ottica della matrice, per avere maggiori informazioni sarà necessario indagare mediante diffrattometria XRD le fasi mineralogiche presenti nell'impasto alla ricerca di eventuali neocomposti, quali gehlenite, wollastonite, diopside o mullite, al fine di ottenere indicazioni sulla temperatura raggiunta nel processo di cottura sulla base dei rispettivi campi di esistenza dei minerali di neoformazione individuati.

Qualora non fosse possibile individuare la presenza di minerali di neoformazione, come ad esempio può verificarsi in presenza di un impasto non calcareo e, quindi, meno disponibile alla formazione di neocomposti, e si volesse comunque ottenere dei dati precisi, è possibile indagare la microstruttura della ceramica mediante analisi SEM-SE al fine di verificare il grado di vetrificazione dell'impasto e ottenere informazioni sulla microstruttura del corpo ceramico.

7.1.4. Determinazione della provenienza

Una sequenza analitica tipo per la determinazione della provenienza di un manufatto ceramico è mostrata in figura 7.4.

La prima fase di indagine prevede l'acquisizione dei dati di composizione chimica quantitativa acquisiti sia mediante tecnica SEM-EDS, sia mediante ICP-MS o XRF da banco, qualora si disponga della strumentazione necessaria (o anche della disponibilità finanziaria per attivare un *service* analitico con laboratori specializzati).

In ambedue i casi, per potere scegliere la più efficace sequenza analitica, occorre fare una verifica puntuale dei dati e appurare se le composizioni siano o meno alterate,

nel senso che contengono elementi di norma non presenti nella composizione delle argille o con concentrazioni anomale che possono indicare un inquinamento post-deposizionale (ad esempio il fosforo, il cloro e lo zolfo).

Qualora siano presenti elementi estranei, si rende necessario il ricorso all'analisi petrografica in sezione sottile dalla quale si otterranno informazioni puntuali sulle caratteristiche composizionali e tessiturali della ceramica e sulla natura della sua frazione smagranante. Dati, questi, che potranno essere confrontati con i dati derivanti dall'analisi delle carte geologiche delle zone di interesse. D'altra parte, queste stesse informazioni potranno essere confrontate con quelle riguardanti gruppi ceramici affini presi come materiali di riferimento, purché siano coerenti come tipologia e di provenienza nota (la maggior parte di questi dati è reperibile nella letteratura scientifica specializzata).

Va sottolineato che questo tipo di confronto è particolarmente utile nei casi in cui non è possibile evidenziare negli impasti ceramici caratteri distintivi particolari, o quando i campioni sono decontestualizzati, come per esempio nel caso di ceramiche provenienti da relitti o da discariche, ma comunque riconducibili a forme definite e inquadrabili dal punto di vista tipologico e cronologico. Queste stesse procedure saranno seguite nel caso di composizione chimica non alterata, con in più la necessità di eseguire analisi di composizione chimica mediante ICP-MS o XRF da banco sui materiali argillosi di riferimento qualora si disponesse di dati analoghi per gli impasti ceramici. Attraverso il confronto delle composizioni chimiche degli impasti con quelle di argille provenienti da fonti di approvvigionamento note, con particolare riferimento agli elementi in traccia, può essere infatti possibile risalire alla provenienza delle materia prime impiegate.

L'applicazione delle singole tecniche analitiche e di comparazione secondo lo schema proposto condurrà all'identificazione dell'area di provenienza delle materie prime e, con buona approssimazione, a quella di produzione dei manufatti.

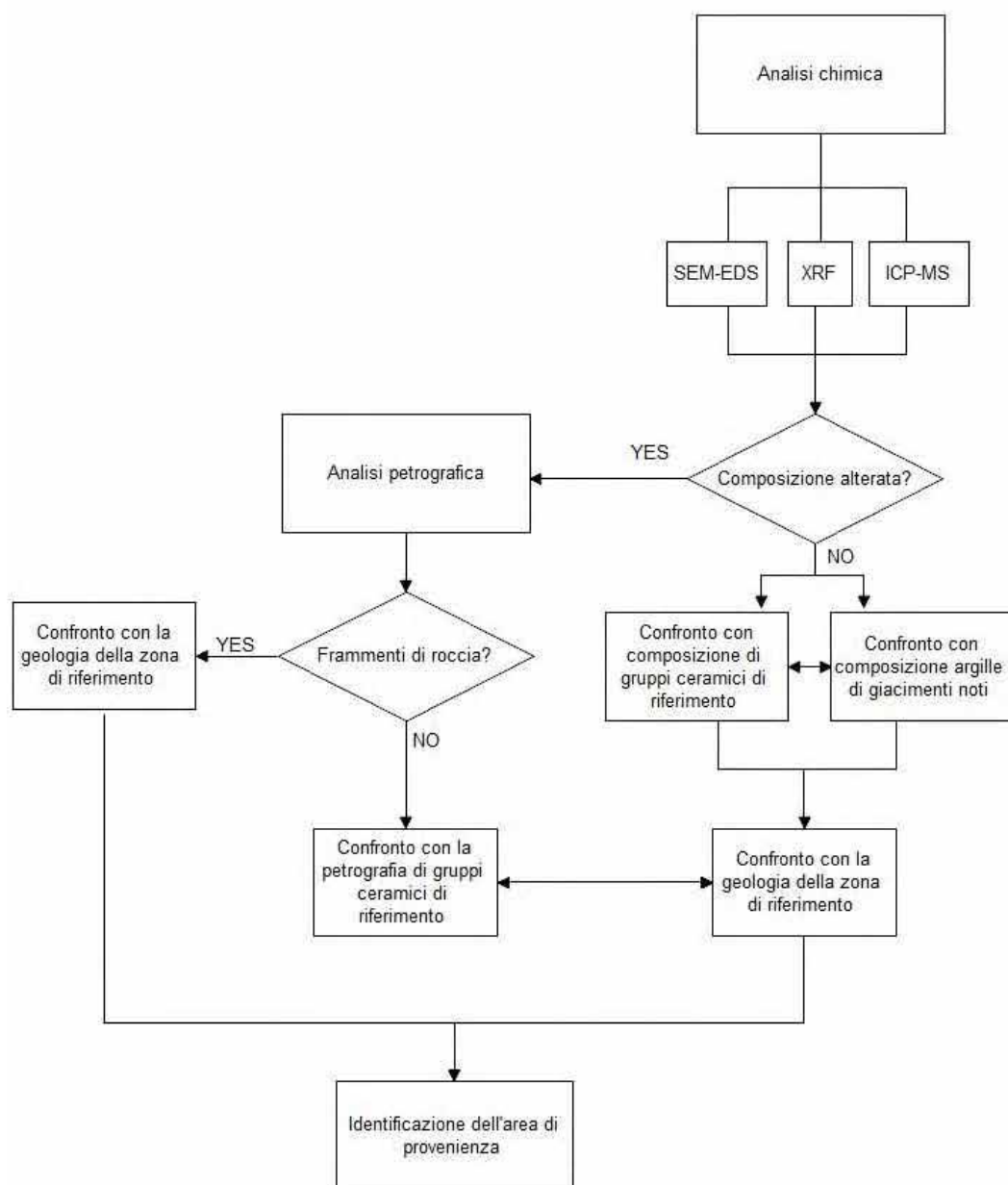


Figura 7.4. Diagramma di flusso per la determinazione della provenienza di una ceramica.

Si sottolinea, infine, che l'analisi petrografica è di fondamentale aiuto nello studio della provenienza dei manufatti ceramici, nonostante sia riscontrabile in bibliografia con minore frequenza delle analisi chimiche. Questo è particolarmente vero nel caso di ceramiche preistoriche, per le quali si presuppone una mobilità più limitata e nelle quali si verifica la presenza di abbondanti aggiunte di materiale estraneo all'argilla con funzione di smagrante; per questa tipologia di prodotti ceramici, infatti, la

petrografia appare spesso più risolutiva delle analisi chimiche, specie se abbinata allo studio delle carte geologiche locali.

7.1.5. Analisi dei residui organici

La presenza dei residui organici nei manufatti ceramici è uno degli indicatori più utilizzati per determinazione della funzione d'uso.

Seppure questo tipo di problematica sia stata trattata soltanto in maniera marginale nel corso del presente lavoro di ricerca (ma solo per la estremamente scarsa disponibilità di campioni), un possibile percorso analitico per l'analisi dei residui organici è riportato in figura 7.5.

L'osservazione macroscopica, anche con l'ausilio della luce di Wood, può essere considerato il primo passo da fare per l'individuazione di possibili residui di origine organica. L'osservazione in fluorescenza UV, inoltre, consente di determinare la possibile appartenenza del residuo a specifiche classi di prodotti organici sulla base della fluorescenza indotta dai raggi UV nel residuo stesso. Le successive analisi micro-invasive sui residui individuati dovranno essere scelte sulla base della disponibilità di una quantità di materiale sufficiente a dare significatività all'analisi.

Nel caso in cui sia rilevata una abbondante presenza di materiale organico, un piccolo campione può essere destinato all'analisi di spettroscopia FTIR-ATR, un metodo molto veloce che consente di avere informazioni sui gruppi funzionali presenti e, quindi, di avere un'idea più o meno precisa della natura della sostanza indagata. Al contrario, nel caso in cui i residui siano presenti in quantità esigua, o difficilmente rilevabili a occhio nudo, si rende necessario eseguire una estrazione con opportuni solventi organici direttamente dal frammento. L'estratto potrà essere poi analizzato mediante spettroscopia FTIR.

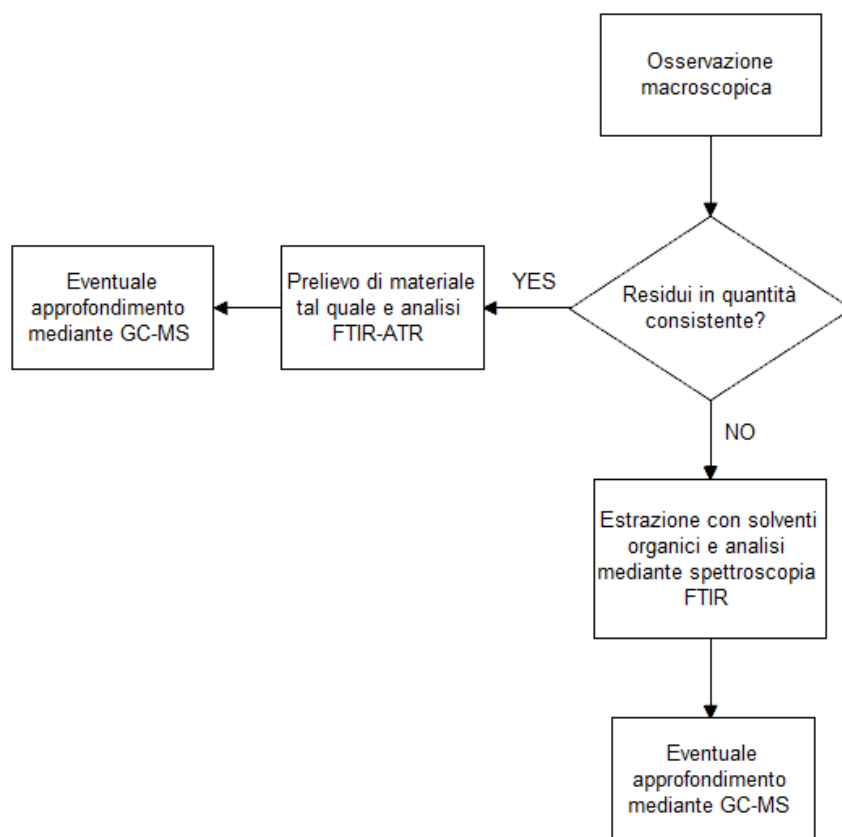


Figura 7.5. Diagramma di flusso per l'analisi dei residui organici.

In entrambi i casi, o anche al fine di approfondire le analisi, è possibile considerare l'impiego di tecniche separative abbinate a tecniche di rivelazione molto sensibili, come per esempio la gascromatografia accoppiata con spettrometria di massa (GC-MS), le quali permettono di ottenere risultati estremamente accurati.

Bibliografia

- Meucci, C. (2004). *Casignana - Località Palazzi. Area archeologica. Strutture architettoniche della Villa romana. Studio dei materiali costitutivi e del loro degrado. Rapporto analitico*, Roma, Archivio Studio C. Meucci.
- NORMAL, Raccomandazioni. 15/84 (1984). *Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione*.

Capitolo 8

Conclusioni

La ricerca, nell'ambito dell'archeometria della ceramica, si è sviluppata su due linee: l'applicazione delle metodiche tradizionali per la risoluzione di specifiche problematiche e la validazione di tecniche innovative, con particolare riferimento al campo di applicazione concernente lo studio dei rivestimenti stanniferi decorati. Tali linee di ricerca spesso si incrociavano, senza mai sovrapporsi, quanto piuttosto integrandosi a vicenda in quanto a significatività dei dati analitici acquisiti. Infatti, è evidente ad esempio che nello studiare con tecniche petrografiche gli strati di decorazione di una maiolica non si può prescindere dal fare anche l'analisi del corpo ceramico, e ovviamente, se si studia una ceramica ingobbiata non avrebbe senso analizzare separatamente la composizione dell'uno e dell'altro. Va però sottolineato il fatto che lo studio analitico con tecniche non distruttive delle decorazioni pittoriche smaltate rappresenta una metodologia innovativa che, una volta standardizzata, potrebbe anche prescindere dalle analisi più tradizionali e, anzi, essere usata in maniera propedeutica ad indirizzarne la scelta.

In particolare, lo studio archeometrico dei rivestimenti vetrosi dipinti delle maioliche condotto integrando e confrontando i risultati ottenuti con differenti tecniche analitiche (quali XRF, SEM-EDS, micro-Raman) ha consentito di verificare l'applicabilità di una tecnica diagnostica non distruttiva e non invasiva quale la

riflettografia infrarossa in falso colore per il riconoscimento dei pigmenti impiegati nelle decorazioni.

Questa tecnica, infatti, ha dimostrato di poter essere un strumento valido, rapido ed economico per lo studio delle superfici dipinte delle maioliche, consentendo tra l'altro di discriminare l'utilizzo di pigmenti differenti, anche se in miscela, e di differenziare campiture di tonalità simile aventi però composizione diversa. Anche il riconoscimento di pigmenti a base di cobalto, generalmente difficili da individuare con le tecniche analitiche tradizionali a causa della bassa concentrazione in cui è presente questo elemento, è risultato essere molto semplice e intuitivo, per via del loro caratteristico falso colore.

La ricerca svolta durante il dottorato ha comportato, inoltre, un continuo interfacciarsi con le problematiche più varie relative allo studio archeometrico delle ceramiche antiche. Per avere una visione il più possibile significativa e rappresentativa delle diverse situazioni che possono presentarsi durante lo studio di questi materiali, si è scelto di selezionare gruppi di campioni per quanto possibile diversi per tipologia e cronologia, ma anche per ambiente di giacitura. L'arco cronologico è ampio e spazia dai reperti ceramici più antichi delle culture preistoriche, fino alle più recenti ceramiche da mensa smaltate del Rinascimento. Sono state, così, messe in evidenza differenze negli impasti, nelle modalità di lavorazione e di cottura, nonché nella natura dei rivestimenti, che hanno permesso di creare un'ampia casistica sulla quale basare il lavoro di interpretazione dei dati e di valutazione dell'affidabilità delle risposte. Si è, inoltre, avuto modo di verificare l'applicabilità delle tecniche e delle sequenze analitiche alla soluzione delle specifiche problematiche connesse con lo studio dei materiali ceramici.

Alla fine del lavoro è stato quindi possibile tracciare delle linee guida, che potessero servire durante lo studio dei materiali ceramici non soltanto ad indirizzare le scelte analitiche verso le metodologie più adatte, ma anche a ottimizzarne l'applicazione. Attraverso la scelta mirata delle tecniche analitiche applicabili a ogni situazione

specifica, infatti, si tende sia al raggiungimento delle informazioni ricercate per mezzo della minore distruttività e invasività possibili, sia, di conseguenza, a limitare i costi delle analisi, nell'ottica di rendere possibile una loro sempre più diffusa applicazione in ambito archeologico.

La disaggregazione dei risultati per tipologia di analisi di laboratorio, ma anche per tipologia della forma, tecnologia di produzione e di finitura, ma anche di qualità della decorazione e di *palette* cromatica, ha generato un complesso di dati che nel loro insieme concorrono a descrivere la singola categoria ceramica, e anche a definirne la storia. Questo stesso blocco di informazioni ha consentito di generare un database che può essere non solo interrogato su ogni questione inerente uno specifico aspetto del reperto ceramico, ma soprattutto implementato nel tempo e ulteriormente verificato e migliorato in termini di affidabilità e di facilità di utilizzo.

L'attività di ricerca condotta ad ampio respiro, quindi, ha permesso di focalizzare l'attenzione sugli argomenti fondanti l'archeometria della ceramica, giungendo alla definizione di linee guida aventi lo scopo di ottimizzare le possibili scelte analitiche, nonché permettendo di validare e proporre l'utilizzo della riflettografia infrarossa in falso colore come metodo innovativo non distruttivo per lo studio delle decorazioni ceramiche smaltate.

Bibliografia generale

- Aitken, M. J. (1970). Thermoluminescence dating of ancient pottery. *Scientific methods in medieval archaeology*, 271-279.
- Alexopoulou, A., Liaros, N., Panagopoulou, A., Kaminari, A. (2010, September). *False colour infrared imaging as a tool for the study of pigments used in ceramics from areas within the Mediterranean basin*. In IIC Congress 2010: "Conservation and the Eastern Mediterranean", September 19-24, Istanbul, Turkey.
- Amato, F. M. (2010). *Studio archeometrico di materiali ceramici Post-Medievali*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Ferrara.
- ASTM C136 – 06 (2006). *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*.
- ASTM D422 - 63 (2007). *Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*.
- Balenzano, F., Dell'Anna, L., Di Pierro, M., (1977). Ricerche mineralogiche, chimiche e granulometriche su argille subappennine della Daunia (Puglia), in *Geologia applicata e Idrogeologia*, 21, 2, 33-55.
- Ballet, P. (1991). Ceramic, Coptic, in *The Coptic Encyclopedia*, II, New York, 1991, pp. 480-504.
- Bamps, A. (1883). La céramique américaine du point de vue des éléments constitutifs de la pâte. *Internat. Cong. Americanists 5th Session, Copenhagen*.
- Berti, F. (2003). *Segreti di Fornace*. Marmi Dionigi di Francesco, Aedo per Museo delle Ceramiche di Montelupo.
- Bocconi, G. & Messineo G., (1995). Ceramiche dalla Rocca di Leprignano, in De Minicis, E. (a cura di), *Le ceramiche di Roma e del Lazio in età medievale e moderna II, Atti del II Convegno di Studi* (Roma, 6-7 maggio 1994), Roma, pp.59-65.
- Botte, E. (2009a). The amphoras Dressel 21 and trade of the sicilian salted fish in the Early Empire, in Malfitana, D. et alii, *Roman Sicily Project : ceramics and trade. A multidisciplinary approach to the study of material culture assemblages*.

- First overview: the transport amphorae evidence*, *Facta. A Journal of Roman material culture studies*, 2, 2008 (2009), 127-192 (159-170).
- Botte, E. (2009b). Le Dressel 21-22: anfore da pesce tirreniche dell'Alto Impero, Pesavento, S., Carre, M.-B., (eds), *Olio e pesce in epoca romana: produzione e commercio nelle regioni dell'Alto Adriatico. Atti del convegno internazionale di Padova (16 feb. 2007)*, Antenore Quaderni 15, Edizioni Quasar, Roma, 149-171.
- Campanella, L., Favero, G., Flamini, P., & Tomassetti, M. (2003). Prehistoric terracottas from the libyan tadrart acacus. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 73(1), 127-142.
- Capelli C., Piazza M. (2006). Analisi minero-petrografiche su anfore Dressel 21-22 da Alcamo Marina, in D. Giorgetti, *Le fornaci romane di Alcamo. Rassegna ricerche e scavi 2003/2005*, Roma, Aracne, pp. 171-173.
- Caravale, A. e Toffoletti, I. (2008). *Anfore antiche*, Formello.
- Carratoni L., Di Santo Albertali V. A., (2015). Micro-Raman investigation of coloured glazes on majolica sherds from the Monk's Palace waste shaft in Capena (Rome), in *Journal of Applied and Laser Spectroscopy*, vol. 2, n. 1, pp. 21-29.
- Cartechini, L., Rosi, F., Miliani, C., D'Acapito, F., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2011). Modified Naples yellow in Renaissance majolica: study of Pb-Sb-Zn and Pb-Sb-Fe ternary pyroantimonates by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2500-2507.
- Cassano, S.M., Curci, A., Gratziu, C., Meucci, C., Muntoni, I. (1994). Programma di analisi tecnologiche delle ceramiche neolitiche del Tavoliere di Puglia. In Burrigato, F., Grubessi, O., Lazzarini, L. (eds.). *1st European Workshop on Archaeological Ceramics*, Roma.
- Cassano, S. M., Gratziu, C., Marini, S., Meucci, C., Muntoni, I. M. (1995a), Analisi tecnologiche di impasti ceramici dal villaggio neolitico di Masseria Candelaro (FG). In *Scienze dell'Antichità - Storia, Archeologia, Antropologia*, 8-9, pp. 39-57.
- Cassano S. M., Laviano R., Muntoni I. M. (1995b). Pottery technology of Early Neolithic communities of Coppa Nevigata and Masseria Candelaro (Foggia province, southern Italy), in B. Fabbri, a cura di, *Fourth Euro ceramics vol 14: The ceramic cultural heritage, Faenza (RA), Italy*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, pp. 137-48.
- Cassano, S. M., Manfredini, A., Carboni, G., Marconi, N., Muntoni, I. M., (2003). Il villaggio neolitico di Masseria Candelaro (FG): una premessa archeologica, in *Le comunità della preistoria italiana : Studi e ricerche sul neolitico e le età dei metalli. Castello di Lipari, Chiesa di S. Caterina, 2-7 giugno 2000. In memoria di Luigi Bernabò Brea*, Firenze : Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, pp. 813-817-

- Chabanne, D., Bouquillon, A., Aucouturier, M., Dectot, X., & Padeletti, G. (2008). Physico-chemical analyses of Hispano-Moresque lustred ceramic: a precursor for Italian majolica?. *Applied Physics A*, 92(1), 11-18.
- Chiarantini, L., Gallo, F., Rimondi, V., Benvenuti, M., Costagliola, P., & Dini, A. (2014). Early Renaissance Production Recipes for Naples Yellow Pigment: A Mineralogical and Lead Isotope Study of Italian Majolica from Montelupo (Florence). *Archaeometry*, 57 (5), 879-896.
- Cicirelli, C., Albore Livadie, C., (2008). Stato delle ricerche a Longola di Poggiomarino: quadro insediamentale e problematiche, in P.G. Guzzo – M.P. Guidobaldi (a cura di), *Nuove ricerche archeologiche nell'area vesuviana (scavi 2003-2006), Atti del Convegno Internazionale, Roma 1-3 febbraio 2007*, Roma: 473-487.
- Cicuttini, B., Amara, A. B., & Bechtel, F. (2011, January). An Investigation into the Ceramic Technology of the Two-Colour Tiles of "Prince Noir" Castle (Bordeaux, France, Thirteen to Fourteenth Centuries AD). In *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th-16th May 2008, Siena, Italy* (pp. 55-60). Springer Berlin Heidelberg.
- Colomban, P. (2003). Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of non-crystalline solids*, 323(1), 180-187.
- Colomban, P. (2004b). Glasses, glazes and ceramics—recognition of the ancient technology from the Raman spectra, in Edwards, H. G., & Chalmers, J. M. (Eds.). *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, 192-206.
- Colomban, P. (2013, July). The Destructive/Non-Destructive Identification of Enamelled Pottery, Glass Artifacts and Associated Pigments—A Brief Overview. In *Arts* (Vol. 2, No. 3, pp. 77-110). Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Colomban, P., Milande, V., & Le Bihan, L. (2004a). On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(7), 527-535.
- Colomban, P., & Paulsen, O. (2005). Non-Destructive Determination of the Structure and Composition of Glazes by Raman Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2), 390-395.
- Colomban, P., Sagon, G., & Faurel, X. (2001). Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(5), 351-360.
- Colomban, P., Tournie, A., & Bellot-Gurlet, L. (2006). Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(8), 841-852.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., & Ribechini, E. (2003). The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks

- found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy)*. *Archaeometry*, 45(4), 659-674.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., & Ribechini, E. (2005). Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchemical Journal*, 79(1), 83-90.
- Coningham, R., & Acharya, K. P. (2011). *Identifying, evaluating and interpreting the physical signature of Lumbini for presentation, management and long-term protection*. Report of the first season of field operations, UNESCO.
- Coningham, R. A. E., Acharya, K. P., Strickland, K. M., Davis, C. E., Manuel, M. J., Simpson, I. A., ... & Sanderson, D. C. W. (2013). The earliest Buddhist shrine: excavating the birthplace of the Buddha, Lumbini (Nepal). *Antiquity*, 87(338), 1104-1123.
- Cosentino, A. (2014). Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method. *Heritage Science*, 2(1), 8.
- Cuomo Di Caprio, N. (1985). *La ceramica in archeologia: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*. L'Erma di Bretschneider.
- Cuomo Di Caprio, N. (2007). *La ceramica in archeologia, 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine* (Vol. 2). L'Erma di Bretschneider.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 621-634.
- Dal Sasso, G., Maritan, L., Salvatori, S., Mazzoli, C., & Artioli, G. (2014). Discriminating pottery production by image analysis: a case study of Mesolithic and Neolithic pottery from Al Khiday (Khartoum, Sudan). *Journal of Archaeological Science*, 46, 125-143.
- De Bonis, A. (2011). *Caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica di argille campane quali materie prime per produzioni ceramiche d'interesse archeologico*. Università degli Studi di Catania in consorzio con Università degli studi di Napoli Federico II, Tesi di dottorato.
- De Bonis A., Cultrone G., Grifa C., Langella A., Morra V. (2014). Clays from the Bay of Naples (Italy): New insight on ancient and traditional ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 34(13), 3229-3244.
- De Ferri, L., Bersani, D., Lorenzi, A., Lottici, P. P., Vezzalini, G., & Simon, G. (2012). Structural and vibrational characterization of medieval like glass samples. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(4), 814-819.
- Dell'Aquila, C., Laviano, R., & Vurro, F. (2006). Chemical and mineralogical investigations of majolicas (16th–19th centuries) from Laterza, southern Italy. *Geological Society, London, Special Publications*, 257(1), 151-162.
- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications, pp. 100-107.

- Desbat, A. (1993). Observations sur des fours à tubulures des I^{er} et II^e siècles à Lezoux. in *Actes du Congrès de Versailles*, Société Française d'Etude de la Céramique Antique en Gaule (SFECAg), pp. 361-370.
- Di Maio, G., Balassone, G., Ferrow, E., Barca, D., Mormone, A., Petti, C., & Mondillo, N. (2011). Mineralogical and geochemical characterization of the concotto artefacts from firing places of Longola protohistoric settlement (Naples). *Periodico di Mineralogia* Vol. 80, 3-December 2011, 351.
- DIMOS (1978). *Corso sulla Manutenzione di Dipinti Murali – Mosaici – Stucchi. Parte I, modulo 3: Leganti – Fissativi – Pigmenti, Metodi di Riconoscimento*. Istituto Centrale per il Restauro, Roma.
- Domínguez Arranz, A., Maestro Zaldívar, E., Paracuellos Massaro, P.A., Pérez Arantegui, J. (2006). La cerámica de barniz negro helenístico del yacimiento de La Vispesa (Huesca, España). Análisis de las pastas. In i Marimon, J. M. *Avances en Arqueometría 2005*. Lulu. com.
- Duma, G. (1972). Phosphate Content of Ancient Pots as Indication of Use, in *Current Anthropology*, 13, 1, pp. 127-130.
- Drebushchak, V. A., Mylnikova, L. N., Drebushchak, T. N., & Boldyrev, V. V. (2005). The investigation of ancient pottery. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82(3), 617-626.
- Emiliani, T. (1957). *La tecnologia della ceramica*. Fratelli Lega.
- Eramo, G., Laviano, R., Muntoni, I. M., & Volpe, G. (2004). Late Roman cooking pottery from the Tavoliere area (Southern Italy): raw materials and technological aspects. *Journal of Cultural Heritage*, 5(2), 157-165.
- Eramo, G., Aprile, A., Muntoni, I. M., & Zerboni, A. (2014). Textural and Morphometric Analysis Applied to Holocene Pottery from Takarkori Rock Shelter (SW Libya, Central Sahara): A Quantitative Sedimentological Approach. *Archaeometry*, 56(S1), 36-57.
- Evershed, R. P. (2008). Organic residue analysis in archaeology: the Archaeological Biomarker revolution*. *Archaeometry*, 50(6), 895-924.
- Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Lawrence, G. J., ... & Reeves, V. (1997). New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery. *Naturwissenschaften*, 84(9), 402-406.
- Fabbri, B., Guarini, G., Arduino, E., Coghe, M. (1994). Significato del fosforo nei reperti ceramici di scavo, in Burragato, F., Grubessi, O., Lazzarini, O., Editors, *Atti 1st European Workshop on Archaeological Ceramics*, Roma, pp. 183-192.
- Fabbri, B., & Ravanelli Guidotti, C. (1993). *Il restauro della ceramica*.
- Ferrer, P., Ruiz-Moreno, S., López-Gil, A., Chillón, M. C., & Sandalinas, C. (2012). New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the 16th and 17th centuries. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(11), 1805-1810.

- Ferroni, A.M., & Meucci, C. (1995). I due relitti arabo-normanni di Marsala. In *Bollettino di archeologia Subacquea*, Anno II - III ; numeri 1 – 2, pp. 281-350.
- Florence, J. M., Glaze, F. W., & Black, M. H. (1953). Transmission of heat-infrared energy by some two-and three-component glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 50(4).
- Font, J., Salvadó, N., Butí, S., & Enrich, J. (2007). Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Analytica Chimica Acta*, 598(1), 119-127.
- Freestone, I. C., Meeks, N. D., & Middleton, A. P. (1985). Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach. *Archaeometry*, 27(2), 161-177.
- Freestone, I. C., & Middleton, A. P. (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, 51(1987), 21-31.
- Froh, J. (2004). Archaeological ceramics studied by scanning electron microscopy. *Hyperfine interactions*, 154(1-4), 159-176.
- Gardelli, G. (2010). Maiolica. Origine e sviluppo, in Gardelli G. (a cura di), *Maioliche del primo rinascimento tra Marche e Romagna: d'arte, di fede, di uso e di potere*, Dogana - Valori tattili - Fondazione Asset banca, San Marino per l'arte, pp. 3-4.
- Garrigós, J., Mommsen, H., & Tsolakidou, A. (2002). Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry*, 44(2), 187-198.
- Glascok, M. D. (2000). The status of activation analysis in archaeology and geochemistry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244(3), 537-541.
- Glascok, M. D., & Neff, H. (2003). Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Measurement Science and Technology*, 14(9), 1516.
- Glascok, M. D., Neff, H., & Vaughn, K. J. (2004). Instrumental neutron activation analysis and multivariate statistics for pottery provenance. *Hyperfine Interactions*, 154(1-4), 95-105.
- Gliozzo, E., Kirkman, I. W., Pantos, E., & Turbanti, I. M. (2004). Black gloss pottery: production sites and technology in northern Etruria, Part II: gloss technology. *Archaeometry*, 46(2), 227-246.
- Gratuze, B., Blet-Lemarquand, M., & Barrandon, J. N. (2001). Mass spectrometry with laser sampling: a new tool to characterize archaeological materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 645-656.
- Guerrini, C., & Mancini, L. (2007). *La ceramica di età romana*. by Università di Siena Dipartimento di Archaeologia e Storia delle Arti. Firenze.

- Guggenheim, S., & Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256.
- Gulmini, M., Scognamiglio, F., Roselli, G., & Vaggelli, G. (2015). *Composition and microstructure of maiolica from the museum of ceramics in Ascoli Piceno (Italy): evidences by electron microscopy and microanalysis*, *Applied Physics A*, 120(4), 1643-1652.
- Iezzi, M., (2011). *Meccanismi di degrado di ceramiche archeologiche in ambiente subacqueo*, Tesi di laurea.
- Iliopoulos, I., 2010. Le nuove analisi mineralogiche sulle anfore di Ischia e dei siti di confronto. In: Olcese, G. (Ed.), *Le anfore Greco Italiane di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Iñáñez, J. G., Madrid-Fernández, M., Molera, J., Speakman, R. J., & Pradell, T. (2013). Potters and pigments: preliminary technological assessment of pigment recipes of American majolica by synchrotron radiation micro-X-ray diffraction (Sr- μ XRD). *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 1408-1415.
- İssi, A., Kara, A., & Alp, A. O. (2011). An investigation of Hellenistic period pottery production technology from Harabebezikan/Turkey. *Ceramics International*, 37(7), 2575-2582.
- Izzo, F. C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., & Sgobbi, M. (2013). The study of pitch via gas chromatography–mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 40(1), 595-600.
- Khasswneh, S., Al-Muheisen, Z., & Abd-Allah, R. (2011). Thermoluminescence dating of pottery objects from Tell Al-Husn, northern Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 11(1), 41-49.
- Kiamil, T. (1980). *The Yortan culture within the early Bronze Age of Western Anatolia*. Doctoral thesis, University of London.
- Lahlil, S., Cotte, M., Biron, I., Szlachetko, J., Menguy, N., & Susini, J. (2011). Synthesizing lead antimonate in ancient and modern opaque glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(5), 1040-1050.
- Laubenheimer, F. (1989) Les amphores gauloises sous l'Empire. Recherches nouvelles sur leur production et leur chronologie, in *Amphores romaines et histoire économique: dix ans de recherche. Actes du colloque de Sienne (22-24 mai 1986)*. Collection de l'École Française de Rome. 114: 105-138.
- Laviano, R., & Muntoni, I. M. (2006). Provenance and technology of Apulian Neolithic pottery. *Geological Society, London, Special Publications*, 257(1), 49-62.

- Ledda, R. (1985). *Monumenti megalitici della Sardegna sudorientale. Censimento archeologico nel territorio del comune di Muravera, Quartu Sant'Elena, ESA*, pp. 198-205.
- Lettieri, M. (2015). Infrared spectroscopic characterization of residues on archaeological pottery through different spectra acquisition modes. *Vibrational Spectroscopy*, 76, 48-54.
- Lilliu, G., Zucca, R. (1993). *Su Nuraxi di Barumini. Sardegna archeologica. Guide e itinerari*. Carlo Delfino Editore, Sassari.
- Maggetti, M., Neururer, C., & Rosen, J. (2009). Antimonate opaque glaze colours from the faience manufacture of Le Bois d'Épense (19th century, Northeastern France)*. *Archaeometry*, 51(5), 791-807.
- Mannoni, T., (1983). *Caratterizzazioni mineralogico-petrografiche e tecniche di alcune ceramiche del Tavoliere*, in S. Tiné (a cura di), *Passo di Corvo e la civiltà neolitica del Tavoliere*, Genova, pp. 94-97.
- Marconi, N., Muntoni, I. M. (2000). La sequenza ceramica nel sito di Masseria Candelarò (Foggia): analisi quantitativa delle forme in relazione alle strutture dell'abitato, in *La neolitizzazione tra Oriente e Occidente : atti del Convegno di studi, Udine, 23-24 aprile 1999*, Udine : Edizioni del Museo friulano di storia naturale, pp. 451-473.
- Maritan, L., Angelini, I., Artioli, G., Mazzoli, C., Saracino, M. (2009). Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy), in *Journal of Cultural Heritage*, 10, pp. 144-151.
- Maritan, M., Mazzoli, C. (2004). Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial, in *Archaeometry*, 46,4, pp. 673-683.
- Marziali, S., Marcuccio, J., Marziali, C. (2006). Riflettografia infrarossa e Infrarosso falso colore: un'esperienza di laboratorio. *Progetto Restauro*, 39, 2-7.
- Matthew, A. J., Woods, A. J., & Oliver, C. (1991). Spots before the eyes: new comparison charts for visual percentage estimation in archaeological material. In Middleton, A., Freestone, I. (Eds). *Recent developments in ceramic petrology*. British Museum Publication, pp. 211-63.
- Medeghini, L., Mignardi, S., De Vito, C., Bersani, D., Lottici, P. P., Turetta, M., ... & Nigro, L. (2013). The key role of micro-Raman spectroscopy in the study of ancient pottery: the case of pre-classical Jordanian ceramics from the archaeological site of Khirbet al-Batrawy. *European Journal of Mineralogy*, 25(5), 881-893.
- Meffre, J.C. & Meffre, P. (1992), *L'atelier augustéen d'amphores et de céramiques de Ste-Cécile-les-Vignes. Les amphores en Gaule: Production et circulation*: 25-35.
- Meucci, C. (1993). *Il relitto di Torre Flavia a Ladispoli*, *Bollettino di Archeologia subacquea*, 0, pp. 17-61.

- Meucci, C. (2004). *Casignana - Località Palazzi. Area archeologica. Strutture architettoniche della Villa romana. Studio dei materiali costitutivi e del loro degrado*. Rapporto analitico, Roma, Archivio Studio C. Meucci.
- Meucci, C. (2012). Materiales y metodologías para la conservación en arqueología subacuática, in: Mocchegiani Carpano C. e Meucci C., *Arqueología en agua y conservación*, 117-290.
- Middleton, A. P., Freestone, I. C., & Leese, M. N. (1985). Textural analysis of ceramic thin sections: evaluation of grain sampling procedures. *Archaeometry*, 27(1), 64-74.
- Miró, J. (1988), *La producción de ánforas romanas en Catalunya*. Oxford: Archaeopress , *British Archaeological Reports International Series*.
- Mirti, P., Aceto, M., & Ancona, M. P. (1998). Campanian pottery from ancient Bruttium (Southern Italy): scientific analysis of local and imported products*. *Archaeometry*, 40(2), 311-329.
- Mirti, P., & Davit, P. (2001). Technological characterization of Campanian pottery of type A, B and C and of regional products from ancient Calabria (southern Italy). *Archaeometry*, 43(1), 19-33.
- Mirti, P., & Davit, P. (2004). New developments in the study of ancient pottery by colour measurement. *Journal of Archaeological Science*, 31(6), 741-751.
- Mirti, P. (2000). X-ray microanalysis discloses the secrets of ancient Greek and Roman potters. *X-ray Spectrometry*, 29(1), 63-72.
- Mitkidou, S., Dimitrakoudi, E., Urem-Kotsou, D., Papadopoulou, D., Kotsakis, K., Stratis, J. A., & Stephanidou-Stephanatou, I. (2008). Organic residue analysis of Neolithic pottery from North Greece. *Microchimica Acta*, 160(4), 493-498.
- Mommsen, H. (2001). Provenance determination of pottery by trace element analysis: problems, solutions and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 657-662.
- Montana, G., 2010. La prima serie di analisi mineralogiche sulle anfore di Ischia. In: Olcese, G. (Ed.), *Le anfore Greco Italiane di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Montana, G., Tsantini, E., Randazzo, L., & Burgio, A. (2013). SEM-EDS analysis as a rapid tool for distinguishing Campanian A ware and Sicilian imitations. *Archaeometry*, 55(4), 591-608.
- Montana, G., Randazzo, L., Belfiore, C. M., La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., De Francesco, A. M., ... & Di Stefano, V. (2014). An original experimental approach to study the alteration and/or contamination of archaeological ceramics originated by seawater burial. *Periodico di Mineralogia*, 83(1), 89-120.
- Moore Valeri, A. (2013). Marbleized pottery in Tuscany (1550-1650), in *Medieval Ceramics*, vol. 32, pp. 10-28.

- Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, 269, 743-753.
- Müller, N. S., Vekinis, G., Day, P. M., & Kilikoglou, V. (2015). The influence of microstructure and texture on the mechanical properties of rock tempered archaeological ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(2), 831-843.
- Negretti, G. (2003). *Fondamenti di petrografia*. Mc Graw-Hill – Università “La Sapienza” di Roma, Roma.
- NORMAL, Raccomandazioni. 8/81 (1981). *Esame delle Caratteristiche Morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 14/83 (1983). *Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 15/84 (1984). *Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 34/91 (1991). *Analisi di materiali argillosi mediante XRD*.
- NORMAL, Raccomandazioni. 43/93 (1993). *Misure colorimetriche di superfici opache*.
- Norton F. H. (1975). Clay: Why it acts the way it does, in *Studio Potter*, Volume 4, Number 2.
- Olcese, G. (2004). Anfore Greco-Italiche antiche: alcune osservazioni sull'origine e sulla circolazione alla luce di recenti ricerche archeologiche e archeometriche, in *Metodi e approcci archeologici: l'industria e il commercio nell'Italia antica*, BAR International Series 1262, 2004, pp. 173-192.
- Olcese, G. (2007). The production and circulation of Greco-Italic amphorae of Campania (Ischia/Bay of Naples). The data of the archaeological and archaeometric research, *SKYLLIS, Zeitschrift für Unterwasserarchäologie*, 7. Jahrgang 2005/06 Heft 1-2. In Poseidons Reich. Frankfurt am Main. 17.-19. Februar 2006, pp. 60-75.
- Olcese, G., 2010. *Le anfore greco italiche di Ischia: archeologia e archeometria. Artigianato ed economia nel Golfo di Napoli*. Edizioni Quasar, Roma.
- Padeletti, G., & Fermo, P. (2003). Italian Renaissance and Hispano-Moresque lustre-decorated majolicas: imitation cases of Hispano-Moresque style in central Italy. *Applied Physics A*, 77(1), 125-133.
- Palanivel, R., & Meyvel, S. (2010). Microstructural and Microanalytical Study- (SEM) of Archaeological Pottery Artefacts. *Romanian Journal of Physics*, 55(3-4), 333-341.
- Palanivel, R., & Kumar, U. R. (2011). Thermal and spectroscopic analysis of ancient potteries. *Romanian Journal of Physics*, 56, 195-208.

- Papa, P. (2013). Inquadramento archeometrico della collezione delle ceramiche dello Yortan del Museo Nazionale Preistorico Etnografico "Luigi Pigorini", tesi di laurea.
- Peacock, D. P. (1970). The scientific analysis of ancient ceramics: a review. *World Archaeology*, 1(3), 375-389.
- Pelosi, C., Agresti, G., Santamaria, U., and Mattei, E., (2010). Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis, in *IRUG9*, Buenos Aires, 3–6 March 2010, *e-Preservation Science*, 7, 108–115.
- Pereira, M., de Lacerda-Aroso, T., Gomes, M. J. M., Mata, A., Alves, L. C., & Colomban, P. (2009). Ancient Portuguese ceramic wall tiles ("azulejos"): characterization of the glaze and ceramic pigments. *Journal of Nano Research*, 8, 79-88.
- Piccolpasso, C. (1879). *I tre libri dell'arte del vasajo*. Forni.
- Picon, M. (1976). Remarques préliminaires sur deux types d'altération de la composition chimique des céramiques au cours du temps. *Figlina. Documents du Laboratoire de Céramologie de Lyon* Lyon, 1, 159-166.
- Pishch, I. V., & Rotman, T. I. (1989). Processes in forming silicate pigments. *Glass and Ceramics*, 46(5), 207-209.
- Pradell, T., Molina, G., Molera, J., Pla, J., & Labrador, A. (2013). The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations. *Applied Physics A*, 111(1), 121-127.
- Quercia, A. (2008). I residui organici nella ceramica. Stato degli studi e prospettive di ricerca. In: D'Andria, F., De Grossi Mazzorin, J., Fiorentino, G. (Eds.), *Uomini, piante e animali nella dimensione del sacro. Atti del seminario di studi di Bioarcheologia*. Edipuglia, Cavallino-Lecce, pp. 209-216.
- Quinn, P. S. (2013). *Ceramic Petrography: The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section*, Oxford.
- Ralph, E. K., & Han, M. C. (1966). Dating of Pottery by Thermoluminescence. *Nature*, 210(5033), 245-247.
- Revilla, V. (1993) Producción cerámica y economía rural en el bajo Ebro. El alfar romano de l'Aumedina, Tivissa, (Tarragona). Barcelona, *Col·leció Instrumenta*.
- Ribechini, E., Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., & Pallecchi, P. (2009). A multi-analytical approach for the characterization of commodities in a ceramic jar from Antinoe (Egypt)*. *Archaeometry*, 51(3), 480-494.
- Ricci, M., Vendittelli, L., (2010). *Museo Nazionale Romano - Crypta Balbi ceramiche medievali e moderne. Ceramiche medievali e del primo rinascimento (1000 – 1530)*, Roma.
- Ricci, M., Vendittelli, L., (2013). *Museo Nazionale romano - Crypta Balbi. Ceramiche medievali e moderne. Il Cinquecento (1530-1610)*, Roma.

- Ricci, M., Vendittelli, L., (2014). *Museo Nazionale romano - Crypta Balbi. Ceramiche medievali e moderne. Dal Seicento all'Ottocento (1610-1850)*, Roma.
- Ricci, C., Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. G., & Sgamellotti, A. (2007). Structural characterization of the glassy phase in majolica glazes by Raman spectroscopy: A comparison between Renaissance samples and replica processed at different temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(11), 1054-1059.
- Ricciardi, P. (2008). *Raman spectroscopy for the non destructive characterization of ancient pottery, porcelain and mosaic glass* (Doctoral dissertation, Università degli studi di Firenze).
- Rice, P. M. (1987). *Pottery analysis*. University of Chicago Press.
- Riederer, J. (2004). Thin section microscopy applied to the study of archaeological ceramics. *Hyperfine interactions*, 154(1-4), 143-158.
- Roduit, N., (2012). *JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images*. Version 1.2.7. <http://www.jmicrovision.com>.
- Rosi, F., Manuali, V., Miliani, C., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., Grygar, T., & Hradil, D. (2009). Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of Pb₂Sb₂O₇ doped with tin and zinc. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(1), 107-111.
- Rosi, F., Manuali, V., Grygar, T., Bezduška, P., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., ... & Miliani, C. (2011). Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 407-414.
- Rosso, A. (1987). *Introduzione all'archeologia delle acque*. Pordenone.
- Russo, U., & Nodari, L. (2007). Le ceramiche, in Campanella, L., Casoli, A., Colombini, M. P., Marini Bettolo, R., Matteini, M., Migneco, L. M., ... & Sammartino, M. P., *La chimica per l'arte*. Zanichelli, Bologna, pp. 217-278.
- Salvi, D., (1994). Antefisse fittili da un relitto nelle acque di Cala Sinzias, Castiadas, in *Quaderni della Soprintendenza Archeologica di Cagliari e Oristano*, 11, 1994, pp. 263-271.
- Santacreu, D. A. (2014). *Materiality, Techniques and Society in Pottery Production: The Technological Study of Archaeological Ceramics through Paste Analysis*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Schwedt, A., Mommsen, H., & Zacharias, N. (2004). Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples*. *Archaeometry*, 46(1), 85-101.
- Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., & Garrigós, J. B. I. (2006). Analcime crystallization and compositional profiles—comparing approaches to detect

- post-depositional alterations in archaeological pottery*. *Archaeometry*, 48(2), 237-251.
- Secco, M., Maritan, L., Mazzoli, C., Lampronti, G. I., Zorzi, F., Nodari, L., ... & Mattioli, S. P. (2011). Alteration processes of pottery in lagoon-like environments. *Archaeometry*, 53(4), 809-829.
- Smith, A. D., Pradell, T., Roque, J., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Dent, A. J., & Pantos, E. (2006). Color variations in 13th century hispanic lustre—An EXAFS study. *Journal of non-crystalline solids*, 352(50), 5353-5361.
- Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., & Susini, J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 63-68.
- Spangenberg, J. E., Jacomet, S., & Schibler, J. (2006). Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland—evidence for dairying in the late Neolithic. *Journal of archaeological science*, 33(1), 1-13.
- Stamatelatos, I. E., & Tzika, F. (2007). Large sample neutron activation analysis: a challenge in cultural heritage studies. *Annali di chimica*, 97(7), 505-512.
- Stoppani, A. (1873). *Corso di Geologia -Volume II*. Geologia Stratigrafica, Milano, pp. 25-26.
- Stott, A. W., Berstan, R., Evershed, P., Hedges, R. E. M., Ramsey, C. B., & Humm, M. J. (2001). Radiocarbon dating of single compounds isolated from pottery cooking vessel residues. *Radiocarbon*, 43(2; PART A), 191-198.
- Tchernia, A. (1986). *Le vin de l'Italie romaine*. Rome: École Française de Rome.
- Tite, M. S. (1969). Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion: a reassessment. *Archaeometry*, 11(1), 131-143.
- Tite, M. S. (2008). *Ceramic production, provenance and use - a review*, *Archaeometry*, 50(2), 216-231.
- Tite, M. S. (2013). Italian maiolica. *The Old Potter's Almanack*, 17(2), 1-7.
- Tite, M. S., Hughes, M. J., Freestone, I. C., Meeks, N. D., & Bimson, M. (1990). Technological characterisation of refractory ceramics from Timna. In *The ancient metallurgy of copper: archaeology-experiment-theory* (pp. 158-175). University College, London. Institute of Archaeology. Institute for Archaeo-Metallurgical Studies.
- Tomassetti, M., Campanella, L., Flamini, P., & Bandini, G. (1997). *Thermal analysis of fictile votive statues of 3rd century BC*. *Thermochimica acta*, 291(1), 117-130.
- Tsolakidou, A., & Kilikoglou, V. (2002). Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma—optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma—mass spectrometry, and X-ray fluorescence. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 374(3), 566-572.
- UNI 10739 (1998) — *Beni Culturali – Tecnologia Ceramica: Termini e definizioni*.

- UNI 11084 (2003) — *Beni Culturali – Materiali ceramici – Caratterizzazione*.
- Vasilopoulou, T., Stamatelatos, I. E., Montoya, E. H., Bedregal, P. S., Tsalafoutas, I., & Bode, P. (2014). Large sample neutron activation analysis of irregular-shaped pottery artifacts. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-6.
- Vieira Ferreira, L. F., Casimiro, T. M., & Colomban, P. (2013b). Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 437-444.
- Vieira Ferreira, L. F., Ferreira Machado, I., Ferraria, A. M., Casimiro, T. M., & Colomban, P. (2013a). Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: A spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes. *Applied Surface Science*, 285, 144-152.
- Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., & Mellini, M. (2003). Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3), 199-210.
- Weigand, P. C., Harbottle, G., & Sayre, E. V. (1977). Turquoise sources and source analysis: Mesoamerica and the southwestern USA. *Exchange systems in prehistory*, 15-34.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 377-392.
- Will, E. L. (1982). Greco-italic amphoras, in *Hesperia*, 51, n. 3, 1982, pp. 338-356.
- Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5), 1126-1128.
- Zucchiatti, A., Bouquillon, A., Katona, I., & d'Alessandro, A. (2006). The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance*. *Archaeometry*, 48(1), 131-152.

Appendice 1

Elenco dei campioni

N°	Campione	Provenienza	Epoca	Descrizione
1	A1	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di antefissa
2	A2	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di antefissa
3	A3	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di embrice
4	A4	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di coppo
5	A5	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di pancia di anfora Dressel-21
6	A6	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di pancia di anfora Dressel-22
7	A7	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di anfora Dressel-21
8	A8	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di anfora Dressel-21
9	A9	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di anfora Dressel-21
10	A10	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di anfora Dressel-21
11	A11	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di collo di anfora Pascual 1
12	A12	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di forma chiusa
13	A13	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di tegame
14	A14	Relitto delle Antefisse	I secolo d.C.	Frammento di spalla di anfora tipo Peacock & Williams 66
15	AN101	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di brocchetta
16	AN102	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di brocchetta
17	AN103	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di olletta
18	AN104	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di pancia di vasetto
19	AN105	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di brocchetta a cannelures con ingobbio giallino
20	AN106	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Due frammenti pertinenti a fondo di vaso
21	AN107	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di coppetta a parete verticale

22	AN108	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di collo di bottiglia
23	AN109	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Grande anfora con decorazione a bande brune
24	AN110	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Parete di brocchetta a cannelures
25	AN111	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Pareti di brocca con filtro
26	AN112	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammenti ceramici di forma aperta non identificabile
27	AN113	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Porzione di bacino con decorazione a girale
28	AN114	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Parete di brocchetta a cannelures
29	AN115	Relitto Arabo-Normanno B	XI-XII secolo	Frammento di brocchetta a cannelures con ingobbio giallino
30	AN501	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Anforetta a cannelures di tipo A
31	AN502	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Anforetta a cannelures di tipo A
32	AN503	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Anforetta a cannelures di tipo B
33	AN504	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Anforetta a cannelures di tipo B
34	AN505	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Anforetta a cannelures di tipo B
35	AN506	Relitto Arabo-Normanno A	XI-XII secolo	Parte di ciotola con ingobbio giallino
36	CAP01	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di orlo di forma aperta (piatto) smaltata con decorazione policroma a monticelli
37	CAP02	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di becco di boccale composto da 3 pezzi attaccati insieme, smaltati e decorati in blu
38	CAP03	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Due frammenti di forma aperta, tra cui un fondo, smaltati con decorazione a schizzo blu e viola
39	CAP04	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma aperta con smaltata e decorata
40	CAP05	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma aperta tipo piatto smaltata e decorata a righe parallele

41	CAP06	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta smaltata con decorazioni a strisce parallele
42	CAP07	Museo Civico di Capena	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta smaltato e decorato in viola e blu
43	CAP08	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma aperta smaltata con decorazioni a righe viola bruno
44	CAP11	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta smaltato e decorato
45	CAP12	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta smaltato e decorato
46	CAP13	Museo Civico di Capena	Rinascimentale	Frammento di piatto smaltato e decorato a monticelli e raggiera
47	CAP14	Museo Civico di Capena (RM)	XVIII secolo	Due frammenti attaccati di forma non determinabile, smaltati e decorati con decorazione a "prezzemolo e uccelli". Produzione ligure del XVIII secolo
48	CAP15	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Due frammenti di forma aperta pertinenti a un bacino, non ricostruibili, ma aventi le medesime caratteristiche. Smaltati e con decorazione policroma. XVII secolo - area romana
49	CAP16	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma aperta non meglio definibile smaltato e decorato
50	CAP17	Museo Civico di Capena	Rinascimentale	Frammento di forma chiusa, probabilmente pertinenti ad un albarello, smaltato e decorato a "a berettino"
51	CAP18	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma aperta smaltato e decorato
52	CAP19	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di piede forma aperta smaltata e decorata, attribuibile a produzione di Montelupo con decorazione a girandole
53	CAP20	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di una forma aperta smaltata e decorata
54	CAP21	Museo Civico di Capena	Rinascimentale	Piccolo frammento probabilmente appartenente ad un becco di bocciale smaltato e decorato
55	CAP22	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di forma non definibile smaltata e decorata
56	CAP23	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta, smaltata e decorata
57	CAP24	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Due frammenti attaccati di fondo e piede di forma aperta, presumibilmente una ciotola o una coppetta, smaltati e decorati

58	CAP25	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Due frammenti di ceramica smaltata dipinta attribuibile a produzione di Montelupo - prima metà XVI secolo (produzione a girali e cespuglietti)
59	CAP26	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata e dipinta - Maiolica di produzione romana - probabile seconda metà del XVI secolo
60	CAP27	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata dipinta. Ipotetica forma chiusa pertinente a maiolica arcaica romana - seconda metà XIV prima metà XV secolo
61	CAP28	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata dipinta. Ipotetica forma chiusa pertinente a maiolica arcaica romana - seconda metà XIV prima metà XV secolo
62	CAP29	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di orlo di coppa carenata smaltata e dipinta. Produzione romana - Ultimo terzo XV - inizi XVI secolo
63	CAP30	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata pertinente ad una forma aperta. Maiolica con decorazione a monticelli e cespugli sovrapposti. Probabile produzione di Deruta - Seconda metà del XV primi del XVI secolo
64	CAP31	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta, pertinente probabilmente a una ciotola carenata, smaltata e dipinta, con soggetto a forma di uccello. Maiolica arcaica di produzione romana - Metà XIV secolo
65	CAP32	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma aperta, probabilmente un piatto, smaltata e dipinta. Maiolica romana decorata con doppio reticolo campito a "x" - Fine XV inizio XVI secolo
66	CAP33	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata dipinta pertinente ad una forma aperta, tipo piatto. Probabile piatto con decorazione verde in rilievo. Italia centrale - XV secolo
67	CAP34	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ceramica smaltata dipinta pertinente ad una forma aperta, tipo fondo di ciotola o piatto. Maiolica di imitazione montelupina probabilmente prodotta a Roma con decorazione a girali - Fine XVI inizio XVII secolo
68	CAP35	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di maiolica arcaica pertinente ad una forma aperta, tipo scodella con tesa, smaltata e decorata

69	CAP36	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di orlo di ciotolone, smaltato e decorato. Probabile imitazione montelupina con decorazione a girandole aperte di produzione romana - Primi del XVII secolo
70	CAP37	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di orlo di ciotola carenata in maiolica arcaica smaltata e decorata di produzione romana - Seconda metà XIV primo terzo del XV secolo
71	CAP38	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di ciotola carenata. Maiolica arcaica - primo rinascimentale smaltata e decorata. Terzo quarto del XV secolo
72	CAP39	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di fondo di forma chiusa, tipo boccale smaltata e decorata. Maiolica romana - 1530-1600
73	CAP40	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Due frammenti di piatto smaltato con decorazione di tre punti a triangolo. XVI secolo
74	CAP41	Museo Civico di Capena (RM)	Moderna	Frammento di terraglia decorata in tulle e merletto (tulle meccanico) pertinente a forma aperta. Probabilmente proveniente da Civita Castellana - XIX secolo
75	CAP42	Museo Civico di Capena (RM)	Rinascimentale	Frammento di maiolica ispano-moresca decorato a lustro metallico
76	CAVE 009	Egitto - Sohag - Insediamento eremitico	III-VII secolo d.C.	Frammento di ceramica da contenitore di forma chiusa
77	CB/5a	Egitto - Sohag - Convento Bianco	Copta	Frammento di contenitore di forma chiusa decorato con sottili linee gialle e nere
78	CDG1	Castel di Guido - Villa delle Colonnacce (RM)	Tardo romana	Frammento di anforetta tardo romana orientale (probabilmente siriana) con superficie esterna costolonata e superficie interna recante un residuo di colore nero
79	CFS1	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, ad impasto molto grossolano di forma non definibile
80	CFS2	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, che presenta concavità, forse ascrivibile ad un orlo di un contenitore, ad impasto grossolano
81	CFS3	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico a impasto grossolano, non ascrivibile ad una forma definita
82	CFS4	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico a impasto grossolano di forma non definibile
83	CFS5	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico a impasto grossolano di forma non definibile

84	CFS6	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, probabilmente pertinente ad un orlo con bordo arrotondato
85	CFS7	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico pertinente all'attaccatura di un'ansa
86	CFS8	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, di cui non è stato possibile definire la forma, che presenta una concavità piuttosto accentuata
87	CFS9	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico pertinente ad un orlo con bordo arrotondato
88	CFS10	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico pertinente all'attaccatura di un'ansa
89	CFS11	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico pertinente ad un'attaccatura di ansa
90	CFS12	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico pertinente all'attaccatura di un'ansa
91	CFS13	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, di cui non è possibile definire la forma di appartenenza, che presenta una concavità appena accennata
92	CFS14	Capo Ferrato - Muravera (CA)	Neolitico	Frammento ceramico erratico, di cui non è possibile definire la forma di appartenenza.
93	CPT1	Cala Pira - Torre Spagnola (CA)	XVI secolo	Frammento di piatto in ceramica ingobbiata e invetriata marmorizzata. Tipica produzione toscana del 1550-1650
94	ESH4	Egitto - Sohag - El Sheikh Hamad	III-VII secolo d.C.	Frammento di ceramica da contenitore di forma chiusa, ingobbiato e decorato in rosso e bruno
95	ESH5	Egitto - Sohag - El Sheikh Hamad	III-VII secolo d.C.	Frammento di ceramica da contenitore di forma chiusa, ingobbiato e decorato con sottili linee brune
96	ESH7b	Egitto - Sohag - El Sheikh Hamad	III-VII secolo d.C.	Frammento di ceramica da contenitore di forma chiusa, ingobbiato e decorato in rosso e bruno
97	MCO001	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete di vaso con impasto grossolano e decorazione a stecca
98	MCO002	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete ad impasto grossolano con superficie steccata e decorazione impressa
99	MCO003	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete ad impasto grossolano con superficie liscia e decorazione impressa
100	MCO021	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete ad impasto depurato con superfici brunate e inornate
101	MCO022	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con carena arrotondata e impasto depurato. Superficie brunita e inornata

102	MCO023	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con accenno di carena arrotondata. Superficie brunita e inornata
103	MCO031	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Frammento di parete. Superfici bruite e inornate.
104	MCO032	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità piana. Superfici steccate e inornate.
105	MCO033	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con traccia di foro di riparazione. Impasto decorato e liscio a stecca con superficie inornata
106	MCO041	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete di ceramica figulina con superficie liscia a stecca e inornata
107	MCO042	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete di ceramica figulina con superficie liscia a stecca e decorata con banda rossa
108	MCO043	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete di impasto depurato con superficie liscia e dipinta a fascia bianca
109	MCO061	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva di impasto depurato con superficie liscia a stecca e decorata a banda rossa
110	MCO062	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva di impasto depurato con superficie liscia a stecca
111	MCO071	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto grossolano con superficie steccata e decorazioni cardiate a impressioni ravvicinate
112	MCO072	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto grossolano con superficie steccata e decorazioni a brevi steccature
113	MCO073	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto grossolano con superficie steccata e inornata
114	MCO091	Masseria Candelaro	Neolitico	Parete curva a impasto decorato con superficie brunita e inornata
115	MCO092	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità piana a impasto grossolano con superficie brunita e inornata
116	MCO093	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superfici bruite e inornate
117	MCO101	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Bordo con orlo appiattito a impasto grossolano con superficie steccata e inornata
118	MCO102	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie steccata e decorazioni sull'orlo
119	MCO103	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superficie esterna liscia inornata
120	MCO111	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva con orlo assottigliato di ceramica figulina con superficie levigata e decorazione a fascia rossa

121	MCO112	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva con orlo assottigliato di ceramica figulina con decorazione a fascia bianca
122	MCO113	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva con orlo assottigliato di ceramica figulina con decorazione a fascia rossa
123	MCO121	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie irregolarmente steccata e inornata
124	MCO122	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie steccata e decorazione nera a motivo triangolare
125	MCO131	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto depurato con superficie esterna brunita e decorazione dipinta rossa
126	MCO132	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con parete interna liscia e dipinta in rosso
127	MCO133	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superfici lisce
128	MCO141	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie steccata e inornata
129	MCO143	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto grossolano con superficie steccata e decorata a impressione
130	MCO161	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con superfici abrase e inornate
131	MCO162	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie esterna brunita e inornata
132	MCO163	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superfici bruniti e decorazione a fasce parallele
133	MCO171	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto depurato con superficie liscia, steccata e inornata
134	MCO172	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto depurato con superfici lisce e decorazione impressa a punzone
135	MCO173	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto grossolano con superficie steccata e inornata
136	MCO181	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva di ceramica figulina con superfici steccate e inornate
137	MCO182	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva di ceramica figulina con superfici lisce e decorate a fascia rossa
138	MCO183	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto molto depurato con superfici lisce e inornate
139	MCO191	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità arrotondata a impasto grossolano e superfici lisce e inornate

140	MCO192	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità arrotondata a impasto grossolano e superfici lisce
141	MCO211	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità arrotondata a impasto grossolano e superfici steccate e inornate
142	MCO212	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità arrotondata a impasto grossolano e superficie steccata e decorata steccature lineari
143	MCO221	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superficie brunita e decorata a linee sottili parallele
144	MCO231	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con carena a impasto depurato con superficie brunita e inornata
145	MCO232	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superficie brunita e inornata
146	MCO241	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto depurato con superficie leggermente steccata e inornata
147	MCO242	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità appiattita a impasto depurato e superfici steccate e inornate
148	MCO271	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete a impasto depurato con superficie liscia e decorazione in rosso
149	MCO291	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Ciotola a impasto depurato con superficie steccata e decorazione a fasce rosse
150	MCO293	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete curva a impasto depurato con superficie levigata e brunita, decorata in bruno
151	MCO294	Masseria Candelaro (FG)	Neolitico	Parete con orlo a sommità piana a impasto depurato con superficie esterna levigata e brunita e decorazioni in rosso
152	MNJ1	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di pancia di giara Omayyade con decorazione bianca a girale
153	MNJ2	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di pancia di giara Omayyade con decorazione bianca a girale
154	MNJ3	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di pancia di giara Omayyade con decorazione bianca e rossa a girale
155	MNJ4	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di spalla di brocca con filtro acroma
156	MNJ5	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammenti di ceramica fine da mensa (piatto) riferibili all'orlo
157	MNJ6	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammenti di bottiglia acroma con ansa e collo
158	MNJ7	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di forma chiusa con ingobbio e decorazione rossa a girale

159	MNJ8	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di forma aperta (vaso?) con barbottina spessa e decorazione a pettine (ceramica Abbaside)
160	MNJ9	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di coppa con decorazione a stecca
161	MNJ10	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di spalla di giara con attacco dell'ansa e cordonatura di giunzione del collo alla pancia; superficie esterna rifinita a ingobbio giallo chiaro e decorazione rossa
162	MNJ11	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di giara Omayyade con decorazione a girali biancastra
163	MNJ12	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di spalla di giara con decorazione rosso-bruna a girali
164	MNJ13	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammenti di forma aperta con decorazione bianca diluita
165	MNJ14	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di coppa a parete sottile con orlo e decorazione a bande bianca e rossa all'interno
166	MNJ15	Monte Nebo - Giordania	VII-VIII secolo d.C.	Frammento di spalla di giara prossima alla pancia con probabile attacco dell'ansa; ingobbio giallo chiaro con decorazione bruna e rossa a motivo floreale
167	MPG5	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	N. 4 frammenti di cui 3 incollati di forma aperta ascrivibile a un piatto in ceramica a vernice nera
168	MPG6	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	Frammento di forma aperta ascrivibile a un piatto in ceramica a vernice nera
169	MPG8	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	Due frammenti pertinenti al piede di una coppa a vernice nera. Sono presenti sul fondo dei piccoli stampigli (<i>petites estampilles</i>)
170	MPG9	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	N. 4 frammenti di cui 2 incollati, pertinenti a un tegame del tipo a patina cinerognola
171	MPG10	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	N. 4 frammenti di orlo di forme non meglio definibili di ceramica a vernice nera
172	MPG15	Marsala porto greco - Capo Boeo	IV-II secolo a.C.	N. 6 frammenti, di cui 3 incollati, di contenitore ascrivibile a una pentola
173	PML1	Poggio Marino - Scavo di Longola	Età del Ferro	Frammento di ceramica di piccole dimensioni, appartenente ad una forma non definibile
174	PML2	Poggio Marino - Scavo di Longola	Età del Ferro	Frammento di ceramica appartenente ad una forma non definibile

175	PML3	Poggio Marino - Scavo di Longola	Età del Ferro	Frammento di ceramica appartenente ad un orlo di forma aperta
176	PML4	Poggio Marino - Scavo di Longola	Età del Ferro	Frammento di ceramica appartenente ad una forma non definibile
177	PML5	Poggio Marino - Scavo di Longola	Età del Ferro	Frammento di ceramica appartenente ad una forma non definibile
178	PR1	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di anfora greco italica
179	PR2	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di collo anfora greco italica
180	PR3	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di spalla di anfora greco italica
181	PR4	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di spalla con aggancio di ansa di anfora greco italica
182	PR5	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di collo con aggancio di ansa di anfora greco italica
183	PR6	Relitto di Punta Romana	IV-II secolo a.C.	Frammento di puntale di anfora greco italica
184	R1	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica nera dal monastero
185	R2	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica impressa villaggio
186	R3	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica nera di periodo imperiale dal monastero
187	R4	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica impressa dal villaggio
188	R5	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica nera dalla parete molto sottile dal villaggio
189	R6	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica dal villaggio
190	R7	Nepal	IV - II a.C.	Frammento di ceramica dal monastero
191	SNX1	Su Nuraxi - Barumini (CA)	Età del Bronzo/età del Ferro	Frammento ceramico erratico con superficie lisciata, di cui non è possibile definire la forma di appartenenza
192	SNX2	Su Nuraxi - Barumini (CA)	Età del Bronzo/età del Ferro	N. 2 frammenti ceramici erratici pertinenti allo stesso oggetto aventi superficie lisciata ma di forma non definibile
193	YOR1	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104095 Vaso multiplo orizzontale a impasto nero
194	YOR2	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104099 Brocchetta a becco obliquo orizzontale a impasto nero

195	YOR3	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104083 Brocchetta a bocca orizzontale a impasto nero
196	YOR4	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104084 Brocchetta a becco orizzontale a impasto nero
197	YOR5	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104085 Brocchetta a becco obliquo a impasto rosso
198	YOR6	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104103 Brocchetta a bocca orizzontale orizzontale a impasto nero
199	YOR7	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104086 Brocca a becco obliquo a impasto rosso
200	YOR8	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv.104088 Brocca a becco obliquo a impasto rosso
201	YOR9	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104093 Brocchetta a becco obliquo a impasto rosso
202	YOR10	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104097 Brocca a becco ritagliato orizzontale a impasto nero
203	YOR11	Yortan, Turchia	Bronzo antico (3000-2500 a.C.)	Inv. 104104 Brocchetta a becco ritagliato orizzontale a impasto nero

Appendice 2

Modelli delle schede componenti il database



Scheda Campione N° 176
Data di redazione: 8/12/2011
N° campione: PML3
Provenienza: Longola di Poggiomarino (NA)
Data di campionamento:

DESCRIZIONE: Frammento di ceramica appartenente ad un orlo di forma aperta.

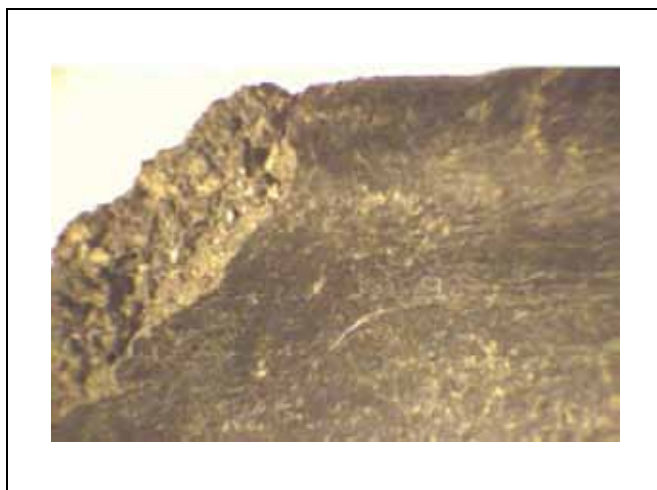


Foto macro – 6x

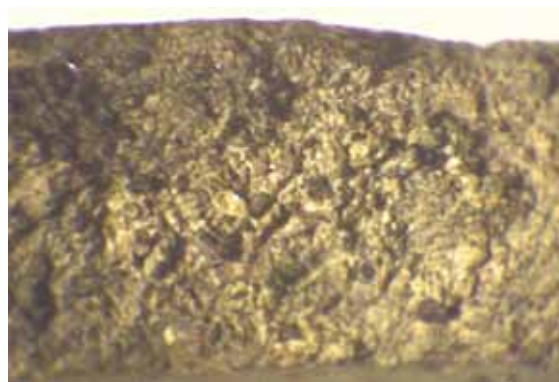


Foto macro – 12x

DESCRIZIONE MACROSCOPICA: Il frammento presenta un impasto avente una massa di fondo di colore omogeneo grigio scuro e contenente inclusi, appena visibili ad occhio nudo, che appaiono essere omogenei nelle dimensioni. La superficie esterna, di colore grigio scuro tendente al nero, non presenta rivestimento ma è lisciata e lucidata e reca tracce della lavorazione. L'impasto mostra segni di stratificazione paralleli alla superficie esterna e ciò lascia ipotizzare l'uso di una lavorazione al tornio.



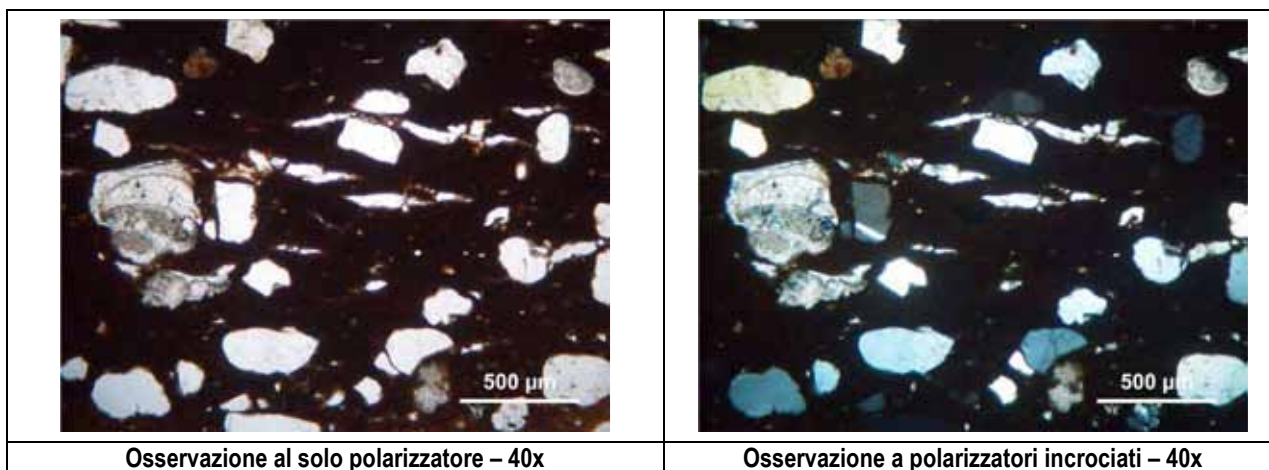
Scheda di Analisi Petrografica N° 27
Data di redazione: 18/09/2012
N° campione: AN113 (Inv. 22.86)
Provenienza: Relitto Arabo-Normanno B
Descrizione: Porzione di bacino con decorazione a girale

MATRICE: 74%			
Colore	Omogeneità	Calcite in matrice	Attività ottica
Dal bruno al bruno scuro	Disomogenea per colore	Assente	Isotropa

POROSITA': 5%	
Forma dei vuoti	Orientamento dei vuoti
Vuoti planari da ritiro	Parallelo alla superficie

INCLUSI: 21%				
Granulometria	Forma	Arrotondamento	Spaziatura	Assortimento
Medio-grossolana	Equidimensionale	Sub-arrotondata – arrotondata	Singola	Moderatamente classati
Minerali: Predominante quarzo, soprattutto di natura eolica, scarsi plagioclasti e K-feldspati				
Rocce: Comune roccia calcarea				
Residui organici: Assenti				
Deposizioni secondarie: Calcite secondaria nella porosità				

RIVESTIMENTO: Assente





Scheda di analisi SEM-EDS N° 50
Data di redazione: 15/03/2014
N° campione: CAP36
Provenienza: Capena (RM)
Descrizione: Frammento di ciotolone in maiolica con decorazione a girali aperte

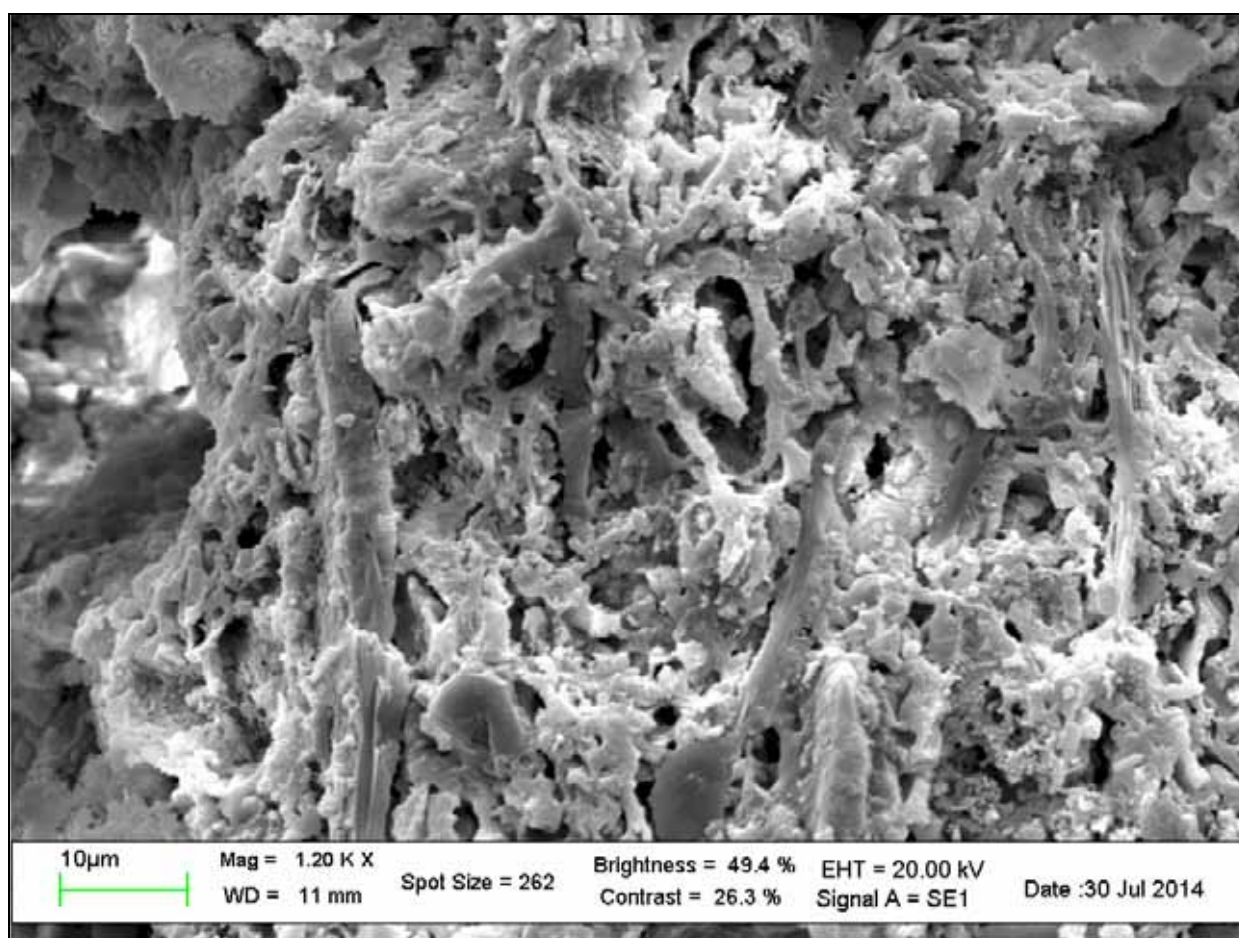


Immagine SEM-SE dell'impasto ceramico

Risultati dell'analisi SEM-EDS espressi in ossidi wt% (errore pari a $\pm 0.1\%$).

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeOx _{tot}	Totale
CAP36	0,7	2,5	12,2	48,2	0,5	0,2	2,4	28,1	0,5	0,0	4,7	100,0



Scheda di Analisi Colorimetrica N° 32

Data di redazione: 07/05/2012

N° campione: CFS2

Provenienza: Insediamento megalitico di Nuraghe Scalas – Capo Ferrato (CA)

Descrizione: Frammento ceramico erratico concavo, di forma non definibile, ad impasto grossolano

Risultati dell'analisi colorimetrica

L	a	b	ΔE
64,99	10,83	33,41	46,08

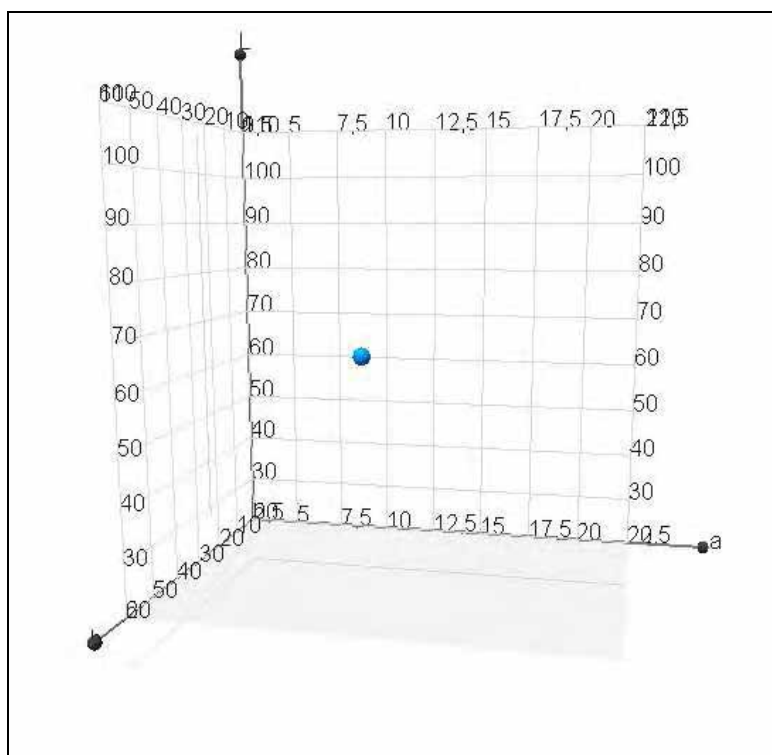


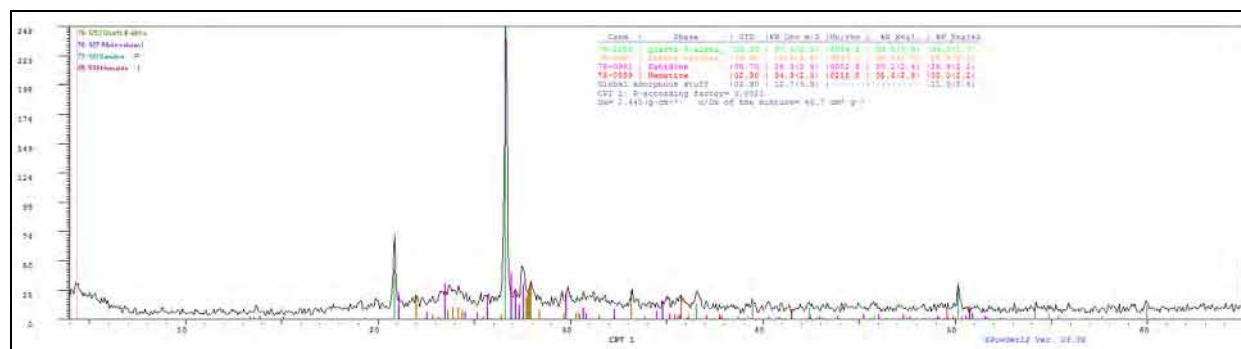
Grafico L*a*b*



Scheda di Analisi di Diffrattometrica N° 74
Data di redazione: 03/07/2014
N° campione: CPT1
Provenienza: Torre Spagnola di Cala Pira (CA)
Descrizione: Frammento di piatto ingobbiato marmorizzato

Risultati dell'analisi diffrattometrica

Abbondante	Presente	Scarso	Tracce
Quarzo		Plagioclasti K-feldspati Hematite	



Tracciato sperimentale XRD



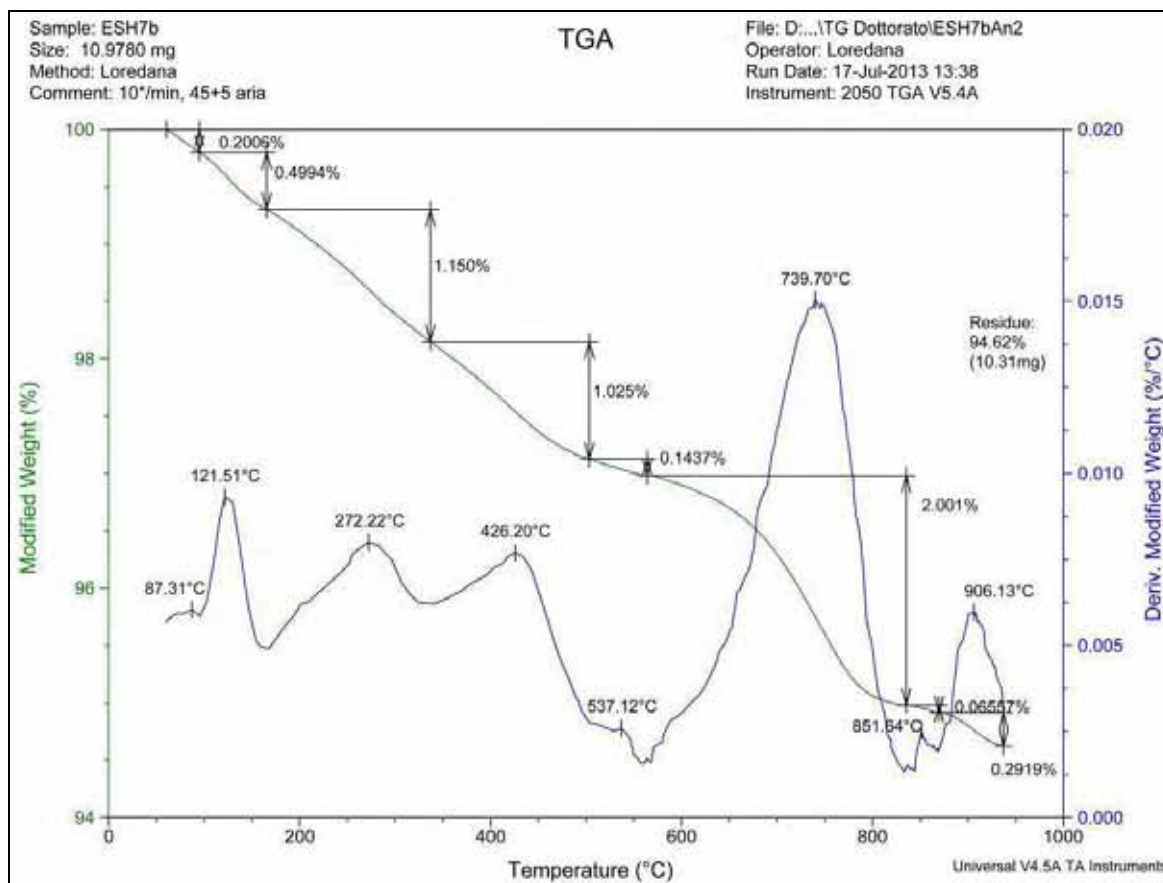
Scheda di Analisi Termogravimetrica N° 6

Data di redazione: 18/07/2013

N° campione: ESH7b

Provenienza: Sohag – El Sheikh Hamad

Descrizione: Frammento contenitore ceramico ingobbato e decorato in rosso e bruno



Tracciato sperimentale TG-DTG

Risultati dell'analisi termogravimetrica

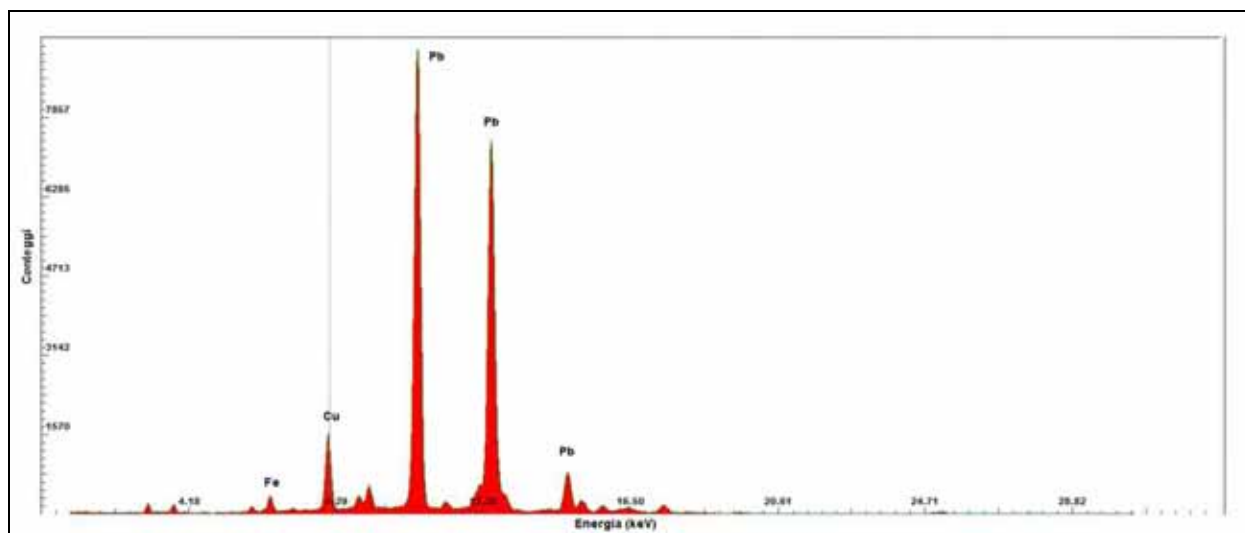
	100-200°C	200-450°C	450-600°	600-850°C	850-1000°C
Perdita di peso	~0,7%	2%	~0,2%	2%	~0,7%
Interpretazione	Perdita dell'acqua adsorbita	Decomposizione delle sostanze organiche	Deidrossilazione dei minerali argillosi	Decomposizione dei carbonati	Decomposizione dei cloruri



Scheda di Analisi di XRF N° 31
Data di redazione: 05/02/2014
N° campione: CAP31
Provenienza: Capena (RM)
Descrizione: Frammento maiolica arcaica di forma aperta, pertinente probabilmente a una ciotola carenata, smaltata e dipinta, con soggetto a forma di uccello.

Risultati dell'analisi XRF (normalizzati rispetto allo Zirconio)

Colore	Ar	K	Ca	V	Mn	Fe	Cu	Mo	Pb	Sn
Verde	1,35	0,2	1,25	0,0	0,73	2,49	14,22	2,03	98,65	0,57
Bruno	1,78	0,22	1,33	0,14	1,33	2,29	22,15	2,46	139,2	0,5



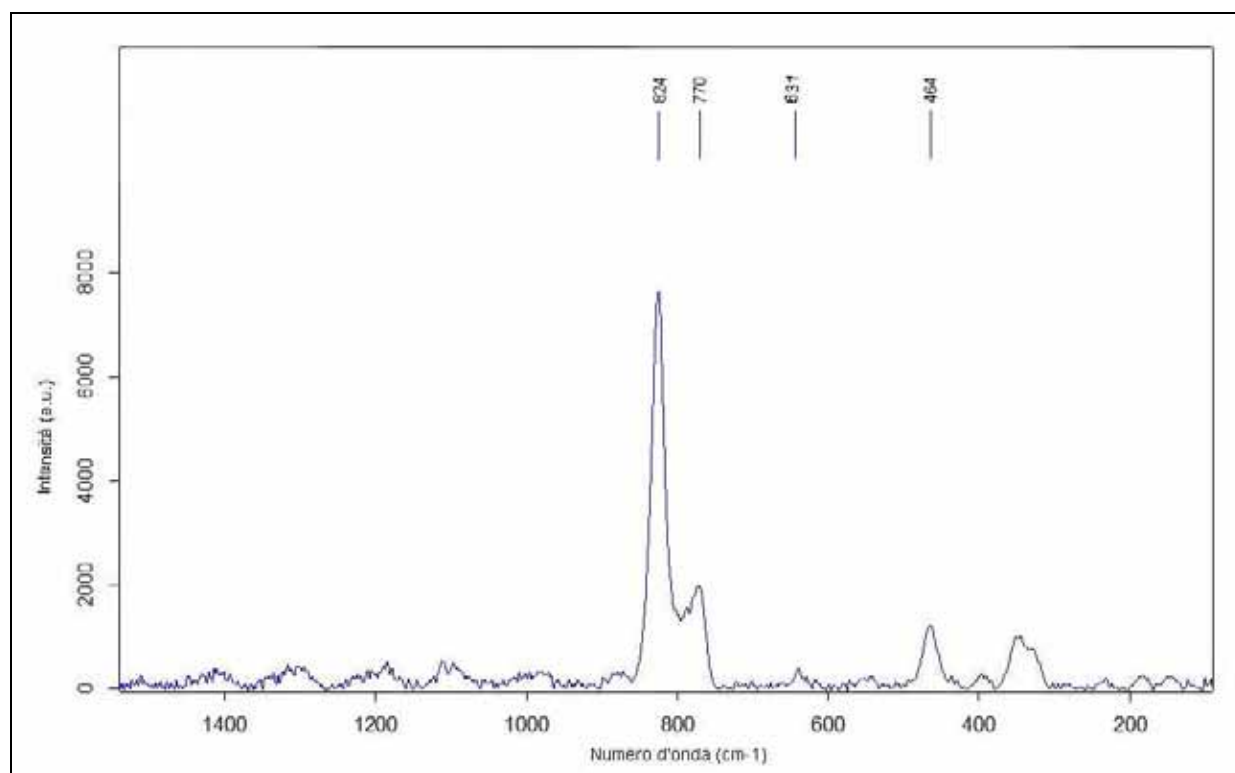
Spettro XRF della campitura verde



Scheda di Analisi di Spettroscopia micro-Raman N° 2	
Data di redazione:	22/04/2014
N° campione:	CAP13
Misura:	CAP13 - blu
Provenienza:	Capena (RM)
Descrizione:	Frammento di piatto in maiolica con decorazione a monticelli

Risultati

Bande (cm ⁻¹)	Interpretazione
824	Olivina di cobalto
631, 770	Quarzo
464	Cassiterite



Spettro micro-Raman dello strato blu (Laser 532 nm)



Scheda di Analisi di Spettroscopia FTIR-ATR N° 1

Data di redazione: 16/01/2015

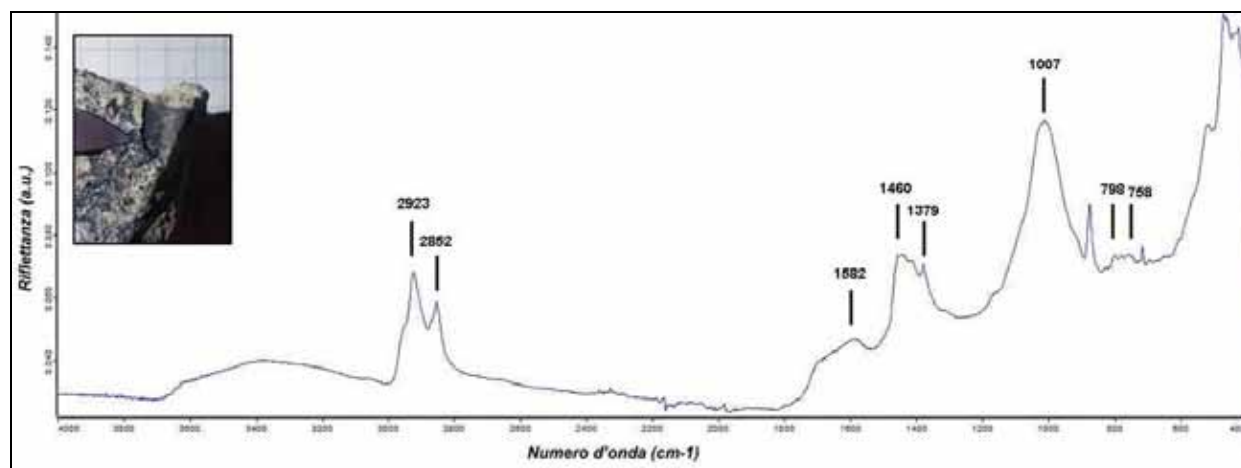
N° campione: CDG1

Provenienza: Villa delle Colonnacce –
Castel di Guido (RM)

Descrizione: Frammento di anforetta
siriana con scanalature recante un residuo
di colore nero sulla superficie interna

Risultati

Bande (cm ⁻¹)	Interpretazione
~1000	Silicati
1379, 1460, 2852, 2923	Colofonia
798, 758	Retene
1582	Tartrati



Tracciato sperimentale FTIR-ATR

Ringraziamenti

Desidero ricordare tutti coloro che mi hanno aiutato in questi anni di dottorato e nella stesura della tesi con suggerimenti, critiche e osservazioni: a loro va la mia gratitudine.

Ringrazio innanzitutto i miei Tutori, il prof. Luigi Campanella e il prof. Costantino Meucci, che mi hanno assistito e guidato in questi quattro anni, contribuendo alla mia crescita professionale.

Un sentito grazie va anche alla prof.ssa Daniela Ferro, per avermi introdotta all'uso del microscopio elettronico a scansione, per la sua disponibilità, le numerose analisi e per i suoi preziosi suggerimenti.

Ringrazio il prof. Stefano Ridolfi per avermi supportata durante le indagini XRF e il dott. Giancarlo Sidoti (ISCR) per l'assistenza e i consigli durante l'esecuzione delle analisi termiche.

Grazie di cuore anche al dott. Luigi Arceri (ISCR), per la sua disponibilità e per i preziosi consigli circa l'allestimento e il taglio delle sezioni sottili, e al dott. Stefano Stellino, tecnico del laboratorio XRPD.

Un sentito grazie va anche alla prof.ssa Maria Laura Santarelli per avermi permesso di effettuare le analisi di spettroscopia micro-Raman nei laboratori del Cistec, ma anche per la lettura critica e per i suoi suggerimenti in fase di revisione della tesi.

La mia gratitudine va anche al prof. Giorgio Trojsi per la sua disponibilità, per la revisione del manoscritto e per i suoi consigli.

Grazie anche al dott. Gianfranco Gazzetti per avermi dato l'opportunità di studiare i materiali ceramici provenienti dal butto del Palazzo dei Monaci di Capena e dallo scavo della Villa delle Colonnacce (Castel di Guido), dove ho avuto modo di fare esperienza diretta sul cantiere archeologico.

Un grazie speciale va ai miei Genitori e a mia sorella Emanuela per avermi supportata e "sopportata" in questi anni di studio, per essermi sempre stati vicini e aver creduto in me.

Grazie anche a Fabio, per l'incoraggiamento, per il Dremel e per i numerosi passaggi.

Grazie alle mie colleghe e amiche di sempre, Veronica e Chiara, per avermi sostenuta e incoraggiata, ma anche per avermi dato modo di confrontarmi con loro nei momenti di difficoltà.

Un grazie va anche ai miei amici, con i quali condivido la passione per l'arqueo-speleologia, le esplorazioni e le scoperte, per gli spunti e per i bei momenti passati insieme.

Infine, un ultimo grazie lo dedico alle persone che non sono vicino a me in questo momento per le varie vicissitudini della vita, ma che porto sempre nel mio cuore.